



Analytische Chemie

EINE NEUE NIEDRIGFLUSS-IONENQUELLE FÜR DIE
INDUKTIV GEKOPPELTE PLASMA-
MASSENSPEKTROMETRIE (ICP-MS)

Inauguraldissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Thorben Pfeifer

aus Hannover

- 2010 -

Dekan: Prof. Dr. Andreas Hensel

Erster Gutachter: Prof. Dr. Uwe Karst

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Detlef Günther

Tag der mündlichen Prüfung: 05.10.2010

Tag der Promotion: 05.10.2010

Du.

Forscher im Laboratorium.

Wenn sie dir morgen befehlen, du sollst einen neuen Tod
erfinden gegen das alte Leben, dann gibt es nur eins:

Sag Nein!

- Wolfgang Borchert

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

KAPITEL 1

Einleitung	1
1.1 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)	1
1.2 Speziationsanalytik mit ICP-MS	3
1.3 Ziel der Arbeit	4

KAPITEL 2

Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie

- ein theoretischer Überblick -	5
2.1 Allgemeines	5
2.2 Induktiv gekoppelte Plasmen (ICP)	6
2.2.1 Beschreibung des Plasmazustandes	6
2.2.2 Anregungs-/Ionisierungseinheit	10
2.3 Massenspektrometer	18
2.3.1 Interface für die ICP-Massenspektrometrie	18
2.3.2 Massenseparierung	24
2.3.3 Detektorsysteme	28
2.4 Probeneintragstechniken	32
2.4.1 Überblick	32
2.4.2 Zerstäubungstechniken	33
2.4.3 Sprühkammersysteme	35
2.4.4 Kopplungen von chromatographischen Systemen mit der ICP-MS	38
2.5 Interferenzen in der ICP-Massenspektrometrie	42
2.5.1 Spektrale Interferenzen	42

2.5.2	Physikalische Interferenzen	43
2.5.3	Modelle zur Minimierung von Interferenzeffekten.....	44
2.6	Speziationsanalytik.....	47
2.6.1	Allgemeines.....	47
2.6.2	Beispiel Quecksilber.....	49

KAPITEL 3

Alternative Anregungs- und Ionisationsquellen für die induktiv gekoppelte Plasma-Spektrometrie: Stand der Technik		51
3.1	Einleitung.....	51
3.2	Alternative Fackelgeometrien	52
3.2.1	Wassergekühlte Fackeln.....	52
3.2.2	Luftgekühlte Fackeln	54
3.3	Zukünftige Herausforderungen und Möglichkeiten	57

KAPITEL 4

Entwicklung einer neuen Ionenquelle mit geringem Argonverbrauch für die ICP-MS		59
4.1	Überblick	59
4.2	Geräte	59
4.3	Chemikalien und Standards	61
4.4	Entwicklung der Ionenquelle.....	62
4.4.1	Design der Ionenquelle	62
4.4.2	Kühlung.....	66
4.4.3	Betriebsparameter.....	68
4.4.4	Reduzierung des elektrischen Plasmapotentials.....	70
4.4.5	Optimierung der eingekoppelten Leistung.....	73
4.4.6	Untersuchungen zur Ionenausbeute in Abhängigkeit von Gasfluss und Probenahmetiefe im Plasma	77
4.4.7	Bildung von Oxiden und doppelt geladenen Ionen und Optimierung für Messungen mit der Niedrigfluss-ICP-MS.....	81

4.4.8	Untersuchungen zum Einfluss der eingetragenen Wassermenge	82
4.5	Entwicklung eines neuen Interface zur Kopplung der neuen Ionenquelle an das Massenspektrometer	88
4.5.1	Überblick	88
4.5.2	Design des neuen Samplerinterfaces	90
4.5.3	Theoretische Berechnungen und Überlegungen zum optimalen Durchmesser der Sampleröffnung	92
4.5.4	Untersuchungen zum Design der Sampler-Spitze	95
4.5.5	Betrieb eines geschlossenen Ionenquellen-Systems	103
4.6	Entwicklung einer 3D-Justiervorrichtung für die Injektorkapillare zur Verbesserung der Ionenausbeute	105
4.6.1	Überblick	105
4.6.2	Versuchsaufbau und Betriebsbedingungen	108
4.6.3	Einfluss der z-Achsenjustierung der Injektorkapillare	109
4.6.4	Einfluss der x-y-Positionierung der Injektorkapillare	112
4.7	Diskussion der Ergebnisse	115

KAPITEL 5

Bestimmung der analytischen Leistungsdaten für die

Ultrapurenanalytik	119	
5.1	Überblick	119
5.2	Betriebsbedingungen	120
5.3	Untergrundsignal der Ionenquelle	121
5.4	Langzeitstabilität	123
5.5	Ansprech- und Auswaschverhalten	125
5.6	Analytische Leistungsdaten	130
5.7	Analyse von zertifiziertem Referenzmaterial	137
5.8	Diskussion der Ergebnisse	139

KAPITEL 6

Kopplung der neuen Ionenquelle an chromatographische Systeme	141
6.1 Kopplung an die Flüssigchromatographie (LC)	141
6.1.1 Überblick	141
6.1.2 Einfluss des Sauerstoffeintrages auf das analytische Signal .	142
6.1.3 Bestimmung des maximalen organischen Lösungsmiteleintrages	148
6.1.4 Messung von Realproben	153
6.2 Kopplung an die Gaschromatographie (GC)	156
6.2.1 Instrumenteller Aufbau	156
6.2.2 Präparation der Standards	158
6.2.3 Optimierung des Systems und Betriebsbedingungen	159
6.2.4 Messung von Standards	161
6.3 Diskussion der Ergebnisse	163

KAPITEL 7

Zusammenfassung und Ausblick	167
LITERATURVERZEICHNIS	171
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	185
DANKSAGUNG	189
CURRICULUM VITAE	191
PUBLIKATIONSLISTE	195

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Seit der ersten Beschreibung eines bei Atmosphärendruck betriebenen ICPs in den 1960er Jahren^[1-5], hat sich die Technik durch kontinuierliche Forschung und technische Verbesserung bis heute zu einer der vielseitigsten und leistungsstärksten Analysemethoden für die Elementanalytik entwickelt. Die ICP-MS zeichnet sich als eine schnelle Multielementanalysetechnik aus, zu deren Einsatzgebieten unter Anderem die Umweltanalytik und damit die Analyse von Luft, Wasser, Boden, Pflanzen, geologischen Proben und Feinstaub^[6-8], die Qualitätsanalyse von Industrieprodukten, wie Metallen, Chemikalien und modernen Werkstoffen (Polymere, Gläser, Keramiken, Katalysatoren usw.)^[9, 10] und die Analyse von Humanproben und anderen biologischen Materialien sowie Lebens- und Genussmitteln^[11-13] gehören.

Das ICP ist eine flammenähnliche elektrische Entladung, Es bietet genug Energie um eingetragene Aerosole zu trocknen und die molekularen Bindungen der eingetragenen Spezies zu zerstören. Nach der Atomisierung wird ein Großteil der Elemente angeregt und ionisiert. Aufgrund seiner Eigenschaften eignet sich das ICP als Anregungsquelle für die optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES) und als Ionierungsquelle für die Massenspektrometrie (ICP-MS).

Die jährlich steigende Anzahl an Veröffentlichungen (vgl. Abb. 1.1) zeigt die steigende Bedeutung des ICP-MS innerhalb der analytischen Chemie. Neben der Methodenentwicklung für spezielle Matrices und Analyten, beschäftigt sich ein Teil der Arbeiten mit der Untersuchung von Matrixeffekten sowie der fundamentalen Studie der Plasmaquelle.

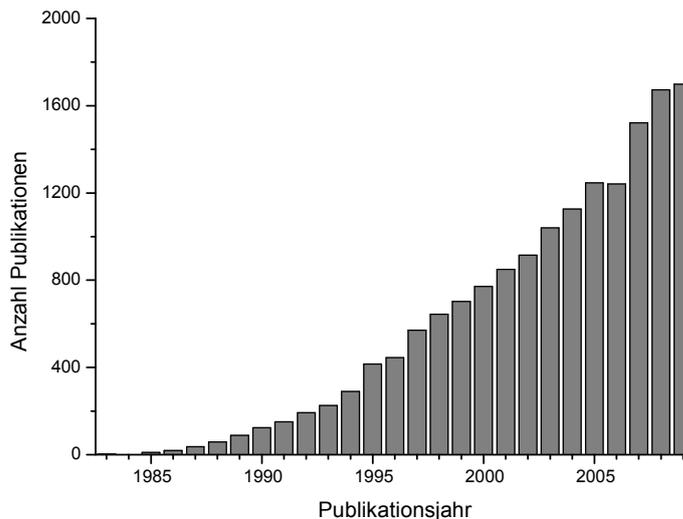


Abb. 1.1 Anzahl der Publikationen in den Jahren 1983-2009, die das Thema ICP-MS aufgreifen^[14].

Bei der Weiterentwicklung der Anregungs- und Ionisationsquelle bemühen sich die Forscher unter Anderem den hohen Argonverbrauch von $15 - 20 \text{ L min}^{-1}$ beim Betrieb eines ICP zu minimieren. Bei den Versuchen diesen hohen Argonverbrauch zu minimieren, wurden mehrere Studien durchgeführt, bei denen der äußere Kühlgasstrom ($\approx 15 \text{ L min}^{-1}$) einer ICP-Fackel durch Stickstoff oder Luft ersetzt wurde. Des Weiteren wurde versucht durch Größenminimierung oder externe Kühlung der Fackel den Argonverbrauch zu reduzieren. Eine kommerzielle Umsetzung, der in der Literatur diskutierten Konzepte blieb bisher jedoch aus.

1.2 Speziationsanalytik mit ICP-MS

Dem anorganisch analytischen Chemiker ergeben sich heutzutage weit umfassendere Fragestellungen als die nach dem Gesamtgehalt eines Elementes innerhalb einer Probe. In den vergangenen Jahren stieg die Bedeutung der Elementbestimmung in den unterschiedlichen chemischen Spezies des jeweiligen Elementes. Mit dieser Fragestellung beschäftigt sich die sogenannte Speziationsanalytik. Sie versucht die Herkunft der Probe und die damit verbundenen Fragen nach der biologischen Aktivität, Toxizität, Bioverfügbarkeit sowie chemischen und physikalischen Aktivität in die Betrachtung der Elementgehalte mit einzubeziehen. Die Speziationsanalytik liefert dabei die Informationen, die nötig sind, um die Effekte der aktiven Spezies auf deren Umgebung zu beschreiben.

Verbunden mit der Speziationsanalytik ist immer die Suche nach den molekularen und elementaren Informationen einer chemischen Spezies. Hierbei kann durch Kopplung analytischer Trennmethoden mit der ICP-MS die elementare Information durch qualitative und quantitative Analyse erhalten werden. Bedingt durch die Bauweise und die Eigenschaften der ICP-MS ist die Analytik auf Metalle und einige Nichtmetalle beschränkt. Gerade die Analyse der für z.B. die Bioanalytik interessanten Elemente Phosphor, Schwefel und Eisen ist nicht ohne Probleme für die ICP-MS. Auftretende polyatomare Interferenzen auf den für die Analyten verwendeten Masse-zu-Ladungsverhältnissen (m/z) behindern die Analyse und reduzieren die Nachweisstärke der Methode soweit, dass eine Ultraspurenbestimmung nur bedingt möglich ist. Diese Art von Interferenzen sind vor allem durch die zur Umgebungsluft offene ICP-Fackel und der sich dadurch ergebenden Bauweise des ICP-MS bedingt.

1.3 Ziel der Arbeit

Ein extern gekühlter Fackelprototyp mit einem deutlich reduzierten Argonverbrauch von $\approx 2 \text{ L min}^{-1}$ wird für die ICP-MS erstmals von SCHEFFER beschrieben^[15]. Er berichtet allerdings noch von schwerwiegenden Problemen beim Betrieb der Niedrigflussquelle.

Die beschriebenen Probleme bilden den Ansatzpunkt für diese Arbeit, die dementsprechend folgende Ziele zum Gegenstand hat:

- a) Weiterentwicklung und Optimierung der Ionisierungsquelle hinsichtlich der von SCHEFFER beschriebenen Problematiken,
- b) Entwicklung eines Interfaces zur direkten Ankopplung der Ionenquelle an das Massenspektrometer mit dem Ziel einer Reduzierung der bei der ICP-MS auftretenden Interferenzen,
- c) Charakterisierung der neu entwickelten Ionenquelle anhand analytischer Leistungsdaten und Analyse von Referenzmaterial,
- d) Evaluation des Potentials der neu entwickelten Ionenquelle zur Verwendung in der Speziationsanalytik durch Kopplung an chromatographische Systeme.

Kapitel 2

Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie - ein theoretischer Überblick -

2.1 Allgemeines

Über 99% der im Universum vorhandenen Masse liegen in Form von Plasma vor - unter Nichtberücksichtigung der Diskussion um die dunkle Materie, die den Großteil der Masse des Alls beherbergen soll. Jeder eigenständig leuchtende Himmelskörper befindet sich im Plasmazustand^[16]. Plasmen können aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften als elektrische Leiter angesehen werden. Dieser Effekt kommt heutzutage bei der Verwendung von Leuchtstoffröhren zum Tragen, in denen zwischen zwei Elektroden ein Niederdruckplasma erzeugt wird, das einerseits als elektrischer Leiter wirkt, und andererseits die Leuchtschicht auf der Innenseite der Glasröhre zum Leuchten anregt. Des Weiteren können Plasmen sehr hohe Gastemperaturen aufweisen. So hat beispielsweise die Sonne an der Oberfläche eine mittlere Temperatur von ca. 6000 K. Die hohen Temperaturen sorgen dafür, dass die im Plasma enthaltenen Atome zu Aussendung elementspezifischer Strahlung angeregt werden sowie im weiteren Prozess sich einzelne Elektronen nahezu vollständig von den Atomkernen (im Fall der Sonne im Wesentlichen Wasserstoff und Helium) trennen^[17, 18]. Dieser Anregungs- und Ionisierungsprozess im Plasma macht dieses für die analytische Chemie als Anregungs- und Ionisierungsquelle in der Elementanalytik attraktiv. Von den analytisch nutzbaren Plasmen ist das induktiv gekoppelte Plasma eines der meistverwendeten und besterforschten

Plasmasysteme. Das ICP-System besteht, sowohl in der OES- als auch in der MS-Variante, aus vier Hauptkomponenten. Zusammengenommen sind diese vier Bestandteile verantwortlich für die Bildung und Aufnahme des analytischen Signals.

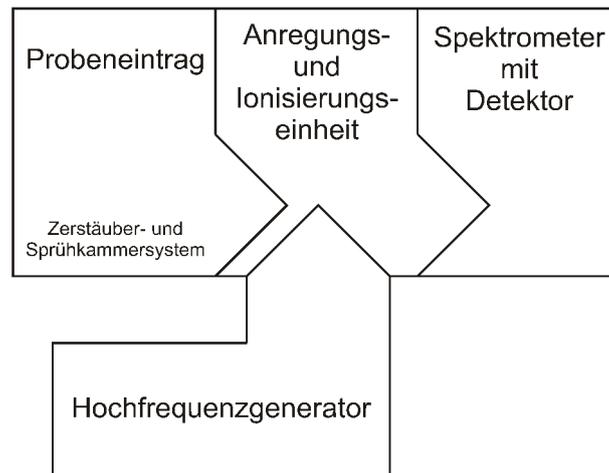


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der vier Hauptkomponenten eines ICP-Spektrometers.

In den folgenden Kapiteln werden die einzelnen Elemente eines ICP-Massenspektrometers detaillierter beschrieben und diskutiert.

2.2 Induktiv gekoppelte Plasmen (ICP)

2.2.1 Beschreibung des Plasmazustandes

Erstmals vorgeschlagen wurde der Ausdruck „Plasma“ als ein „ionisiertes Gas“ 1928 von Langmuir (Chemie-Nobelpreis 1932)^[19]. Zum Verständnis des Plasmazustandes ist es oftmals hilfreich, sich das Plasma neben Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen als „vierten Aggregatzustand“ vorzustellen. Das Plasma ist der Zustand der Materie, in dem die enthaltenen Atome vollständig oder teilweise in die entsprechenden Kationen und Elektronen dissoziiert

sind^[20]. Zur Beschreibung und Deutung der im Plasma ablaufenden Prozesse ist es von essentieller Bedeutung, genaue Kenntnis über möglichst viele Plasmaparameter zu haben. Die wichtigsten und interessantesten Plasmaparameter sind die stoffliche Zusammensetzung des Plasmas, seine geometrische Ausbreitungsform, die Temperatur und die Dichte der verschiedenen Plasmakomponenten, magnetische und elektrische Feldstärke sowie Strömungsgeschwindigkeiten. Die genannten Parameter variieren für verschiedene Plasmen mitunter um mehrere Größenordnungen, was eine einheitliche Beschreibung des Plasmazustandes erschwert. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur analytische Plasmen, insbesondere induktiv gekoppelte Plasmen näher betrachtet.

Plasmaprozesse

Zur Zündung eines Plasmas bedarf es der Zuführung freier Ladungsträger in das zu ionisierende Gas. Diese Ladungsträger, meist thermische Elektronen, können mittels Glühfäden (z. B. einer glühenden Wolframwendel), piezoelektrisch oder über eine Teslaspule, wie sie im ICP verwendet wird, erzeugt werden^[21, 22]. In einem mittels einer Hochfrequenzspule erzeugten, elektrodlosen elektrischen Feld werden die freien Elektronen beschleunigt. Diese freien Elektronen erzeugen durch Stöße mit den Gasteilchen immer wieder neue Ladungsträger, wobei es durch einen lawinenartigen Prozess aus Teilchenkollisionen zur Aufrechterhaltung des Plasmas kommt^[21, 23]. Im selben Zuge wie neue Ladungsträger gebildet werden, rekombinieren freie Elektronen und Ionen. Ist die Anzahl an neugebildeten Ladungsträgern und die Anzahl der Rekombinationen im Gleichgewicht, liegt eine stabile Plasmaentladung vor. Um eine stabile Plasmaentladung zu gewährleisten, muss kontinuierlich elektrische Energie über die Hochfrequenzspule in das Plasma eingespeist werden. In Tab. 2.1 sind die fundamentalen Prozesse der Erzeugung und Erhaltung der Plasmaentladung zusammenfassend dargestellt.

Tab. 2.1 Anregungs-, Relaxations- und Rekombinationsprozesse in Plasmen^[23].

Anregung / Abreaktion	$A + e^- \rightleftharpoons A^* + e^-$ $A^* + e^- \rightleftharpoons A^{*+} + 2e^-$
Ionisierung / Dreierstoßrekombination	$A + e^- \rightleftharpoons A^+ + 2e^-$
Penning-Ionisation	$A + Ar^* \rightleftharpoons A^+ + Ar + e^-$
Ionisierung durch Ladungsaustausch	$A + Ar^+ \rightleftharpoons A^+ + Ar + \Delta E$
Strahlungsrekombination	$A^+ + e^- \rightarrow A^* + h\nu_{\text{Kontinuum}}$
Strahlungsrelaxation	$A^* + e^- \rightarrow A + e^- + h\nu_{\text{Atomlinie}}$ $A^{*+} + e^- \rightarrow A^+ + e^- + h\nu_{\text{Ionenlinie}}$

A / Ar: Analyt- oder Plasmagasatom, A^* / Ar^* : (metastabiles) angeregtes Analyt- oder Plasmagasatom, A^+ / Ar^+ : Analyt- oder Plasmagasation, A^{*+} / Ar^{*+} : (metastabiles) angeregtes Analyt+ oder Plasmagasation, $h\nu$: emittierte Strahlungsenergie

Wie bereits erwähnt erfolgt die Ionisation des Plasmagases und der Analyten durch Zusammenstöße mit Elektronen, deren nötige kinetische Energie durch induktive Übertragung von außen zugeführt wird. Neben der Ionisation durch Kollision mit beschleunigten Elektronen sind weitere Mechanismen an der Anregung und Ionisation beteiligt. Da sich beim Argon die Anregungsenergie nicht besonders stark von der Energie des metastabilen Argons unterscheidet, ist beispielsweise die Penning-Ionisation, eine Form der chemischen Ionisation, als eine der Hauptanregungsmechanismen in einem Argon-ICP in der Diskussion. Obwohl für die Ionisierung durch Ladungsaustausch eine große Energiedifferenz der beteiligten Spezies ungünstig ist, kann die frei werdende Energie (ΔE) in translatorische Energie umgewandelt werden. Dies macht es für Elemente mit einem geringeren Ionisierungspotential als Argon wahrscheinlicher, an diesen Prozessen teilzunehmen^[24, 25]. Die Häufigkeit der auftretenden Prozesse hängt stark von Druck und Temperatur im Plasma, sowie von der Anregungs- und Ionisierungsenergie der entsprechenden Elemente ab. Die dabei für die Ionisation notwendige kinetische Mindestenergie ergibt sich aus Gl.[1]:

$$E_{kin} = \frac{(m_{Ar} + m_e)}{m_{Ar}} * E_{ion} \approx E_{ion} \quad [1]$$

Die dargestellten Prozesse bilden die Grundlage für alle induktiv gekoppelten Plasmatechniken. Die Prozesse gelten gleichermaßen für die Plasmagasatome wie für die Analytatomate. Sie sind Bestandteil der Erzeugung des analytischen Signals. Dies bedeutet für Flüssigkeiten und Feststoffe, die als Aerosol in das Plasma gelangen, dass sie durch die ablaufenden Prozesse verdampft, atomisiert und schließlich ionisiert werden.

Abschließend ist anzumerken, dass sich die erzeugten Plasmen, zu keinem Moment in einem chemischen oder thermodynamischen Gleichgewichtszustand befinden^[24, 25]. Die thermodynamische Beschreibung des Plasmazustandes ist deshalb sehr schwierig. Im Gegensatz zu Gasen, Flüssigkeiten oder Feststoffen ist die interne Energie nicht gleichmäßig über die translatorischen, Rotations- und Vibrationszustände aller im Plasma vorhandenen Spezies verteilt. Mit der Annahme, dass lokale thermodynamische Gleichgewichte (LTG) im Plasma vorhanden sind, kann der Plasmazustand damit über die Temperaturen der einzelnen im Plasma vorhandenen Spezies charakterisiert werden.

Plasmatemperatur

Zum Verständnis der verschiedenen im Plasma ablaufenden Prozesse wie Verdampfung, Atomisierung, Anregung und Ionisierung, ist die Kenntnis verschiedener Schlüsselparameter von großer Bedeutung. Zu diesen Parametern gehören die Anregungstemperatur (*excitation temperature, T_{exc}*), die Ionisationstemperatur (*ionization temperature, T_{ion}*), die kinetische Gastemperatur (*gas-kinetic temperature, T_{kin}*), die Rotationstemperatur (*rotational temperature, T_{rot}*), sowie die Elektronentemperatur (*electron temperature, T_e*) und die Elektronendichte (*electron number density, n_e*). Alle genannten Parameter sind abhängig von den ICP-Bedingungen (HF-Leistung, Gasflüsse, Analytkonzentration im Plasma, usw.) und von der räumlichen Lage der einzelnen Anregungszonen. Es bedarf deshalb für das Verständnis der im Plasma ablaufenden Prozesse einer genauen Kenntnis der genannten

Temperaturen und ihres räumlichen Verlaufes im Plasma. In diesem Zusammenhang ist der axiale Temperaturgradient von besonderem Interesse. Hierbei ist es aufgrund der extremen Temperaturen nicht möglich, die Temperaturbestimmung direkt vorzunehmen, da somit entweder die Temperatur an sich beeinflusst wird oder das Instrument bzw. Messgerät zerstört wird. Für die Messung der unterschiedlichen Temperaturen werden verschiedene Methoden verwendet, die in der Literatur näher beschrieben werden^[26-32].

2.2.2 Anregungs-/Ionisierungseinheit

Die ICP-Anregungsquelle lässt sich in drei Komponenten einteilen: Den Entladungszylinder (Fackel), die Induktionsspule mit ihrer Abstimmungseinheit und den Hochfrequenzgenerator. Dazu kommen weitere kleinere Teile, wie die Zündvorrichtung (z.B. Teslaspule), die Gaszufuhr und die Steuereinheit.

Der Entladungszylinder

Die Fackel besteht aus drei ineinander liegenden konzentrischen Quarzröhren (vgl. Abb. 2.2). Der größte Gasfluss ist der des Kühlgases. Er strömt zwischen dem äußeren und mittleren Rohr mit einer Flussgeschwindigkeit von 12 - 17 L min⁻¹. Ein zweiter Gasstrom, das Hilfsgas, wird dazu benötigt, das Probenaaerosol zentral durch das Plasma zu führen. Dieser fließt zwischen dem mittleren und dem inneren Quarzrohr mit einem Volumenstrom von ~ 1 L min⁻¹. Bei fehlendem Hilfsgas würde das Probenaaerosol um den Mittelpunkt des Plasmas herumgeführt werden, da der Plasmasphäroid durch die auftretende Teilchenbeschleunigung und die Stoßhäufigkeiten der Plasmaatome in seinem Kern äußerst viskos ist. Das Resultat wären sehr ungünstige und wenig reproduzierbare Anregungsbedingungen für den Analyten und sehr diffuse Strömungsbedingungen hinter dem Plasma, welche die Leistungsfähigkeit des Plasmas stark einschränken würden. Um das zu vermeiden, wird ein dritter Gasstrom, das Zerstäubergas, in der Achse der Fackel mit ebenfalls ~ 1 L min⁻¹ zugeführt. Er trägt das Probenaaerosol und durchstößt das Plasma im Zentrum.

Aufgrund der höheren Temperaturen im Randbereich des Plasmas, bedingt durch die starke Energieeinkopplung, gibt es kaum Querdiffusionen der Probe und die Induktivität des Plasmas wird durch die Zusammensetzung der Probe kaum beeinflusst. Neben Argon ist es auch möglich, andere Gase (z.B. Stickstoff) als Kühlgas oder auch als Zerstäubergas zu verwenden^[33]. Das innere Rohr kann je nach Bedürfnis, z.B. bei Analyse von stark korrosiven Materialien, auch aus Aluminiumoxid, Platin oder Saphir bestehen.

Die erste Fackel, die auf einer konzentrischen Anordnung von drei Quarzrohren basierte, wurde 1965 von WENDT und FASSEL vorgestellt^[4]. Anfangs wurde noch mit laminaren Gasströmen gearbeitet. Schnell stellte sich jedoch heraus, dass ein tangenciales Strömungsprofil der äußeren beiden Gasströme deutlich bessere Ergebnisse lieferte. Obwohl die Vortexbildung für die Plasmastabilisierung keine wesentlichen Vorteile brachte, erleichterte sie aber die Zündung des Plasmas, da sich durch den tangentialen Gasstrom mittels Tesla-Funken leichter geschlossene Bogenstrecken induzieren ließen^[34]. Eine zusätzliche Geschwindigkeitskomponente führt bei einem tangentialen Gasstrom zu einer effektiveren Kühlung des Quarzrohres und geringeren Wärmeverlusten durch die Fackelwand^[35], so dass die nötige Kühlgasmenge im Vergleich zum laminaren Strömungsprofil um 30 % reduziert werden konnte^[36].

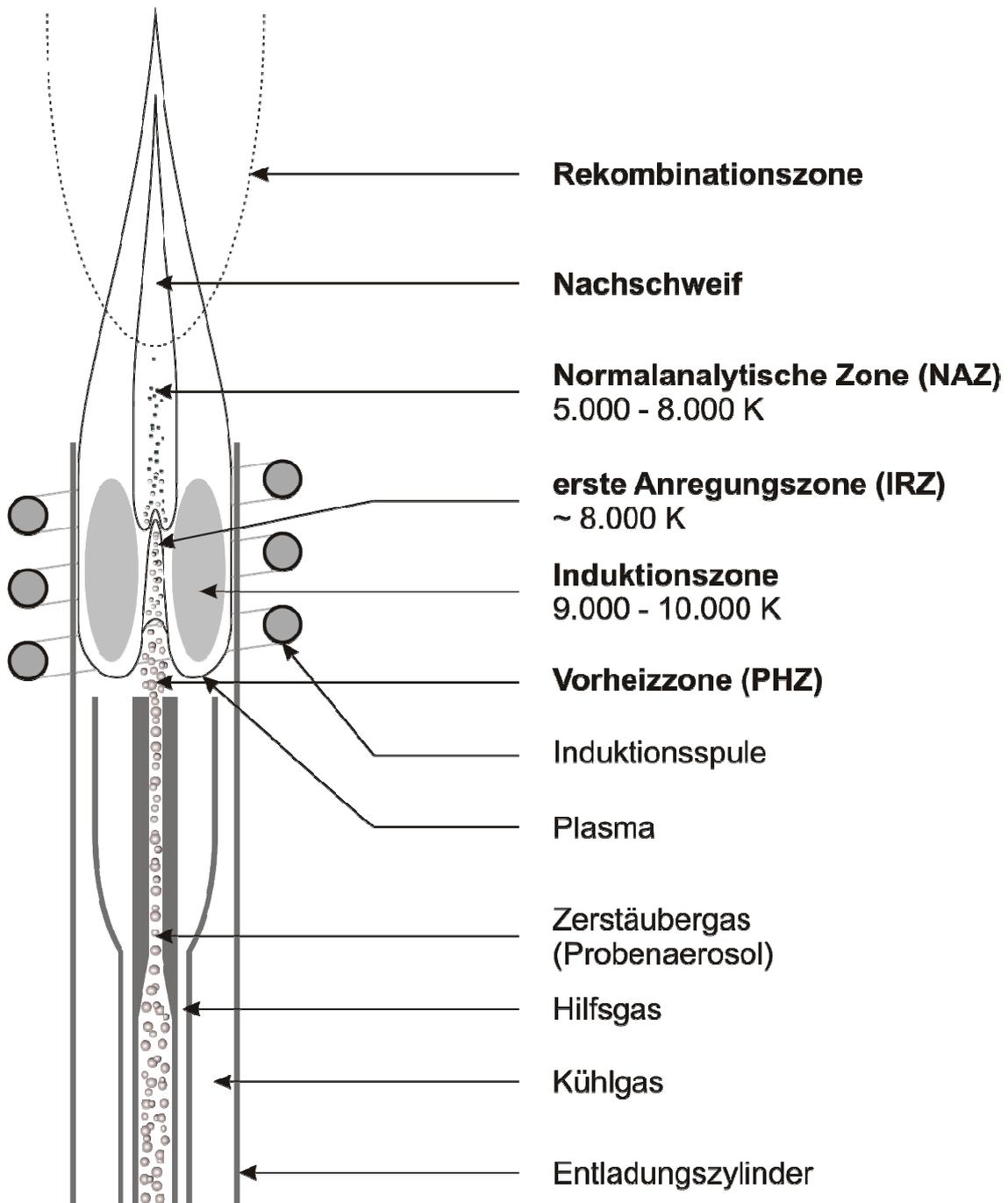


Abb. 2.2 Schematische Zeichnung einer ICP-Fackel und des Plasmas mit seinen Beobachtungszonen (nach Niebergall^[37]).

Neben dem Durchmesser des Injektorrohrs ist auch dessen Formgebung ein wichtiger Aspekt für die Stabilisierung des Plasmas. Im Falle von stark salzhaltigen Proben oder organischen Lösungsmitteln können sich

Ablagerungen im Inneren und insbesondere auf der Spitze des Injektors bilden. Diese führen im weiteren Verlauf zu Langzeit-Instabilitäten (Drifts). Eine Entfernung dieser Ablagerungen erweist sich oftmals als schwierig, da es durch die Einwirkung der UV- und Wärmestrahlung des Plasmas zu Verkrustungen und Verschmelzungen mit der Quarzwand kommt. Die Ablagerungen in und am Injektorrohr sind für sich außen verjüngende Injektorrohre (Abb. 2.3) am geringsten^[38].

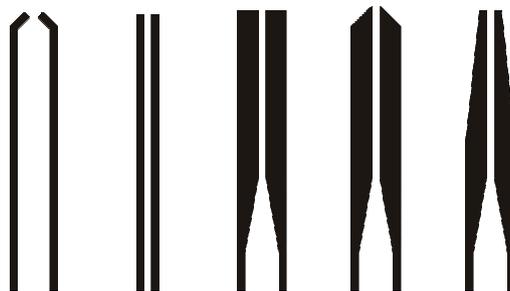


Abb. 2.3 Verschiedene Injektortypen aus ^[38].

Wie in Abb. 2.2 gezeigt können aufgrund des quasistationären Zustandes des Plasmas die unterschiedlichen im Plasma ablaufenden Prozesse einzelnen räumlichen Abschnitten im Analytkanal zugeordnet werden (M: Metall, X: Gegenion):

feines Aerosol	fest	flüssig	Gas	Gas		
M^+X^-	$(MX)_s$	$(MX)_l$	$(MX)_g$	M^0+X^0	M^*	M^++e^-
	Trocknung	Verflüssigung	Verdampfung	Atomisierung	Anregung	Ionisierung

Abb. 2.4 Einteilung der Plasmaprozesse nach Schrader^[39].

Hierbei erfolgt die Vortrocknung und Verdampfung auf den ersten ca. 5 mm nach Austritt aus dem Injektor. In dieser Vorheizzone (*engl. preheating zone, PHZ*) müssen die Tröpfchen möglichst klein sein (1-5 μm), damit beim Eintritt in die sich anschließende Zone die Trocknung und Verdampfung bereits abgeschlossen sind. In der ersten Anregungszone (*engl. initial radiation zone, IRZ*) und, je nach den Betriebsparametern, einige Millimeter darüber erfolgt

dann die Anregung der Atome mit niedriger Anregungsenergie. Dies ist der Bereich, in dem die meisten Matrixeffekte beobachtet werden können, weshalb er für die Spurenanalytik nicht geeignet ist^[40]. Das Ende der IRZ zeigt sich in den axialen Temperaturverläufen als Temperatursenke. Im Anschluss an diese Zone befindet sich eine Zone steigender Anregungstemperaturen. Hier werden die Atome ionisiert. Diese Zone eignet sich deshalb besonders für die Spurenanalyse und wird aus diesem Grund normale analytische Zone (*engl. normal analytical zone, NAZ*) genannt. Im Verlauf folgt eine Zone, in der sich die verschiedenen Gasströme derart mit der Außenluft vermischen, dass der Analytkanal nicht mehr eindeutig zu erkennen ist. Hier findet eine starke Abkühlung des Plasmas statt. Durch die damit verbundenen Rekombinationen ist diese Zone für analytische Beobachtungen ungeeignet.

Der Hochfrequenz-Generator

Der Generator ist die Leistungsquelle eines jeden ICPs und lässt sich mittels eines Schwingkreises beschreiben. Dieser Schwingkreis ist durch eine Parallelschaltung von Kondensator und Spule gegeben. Bei der Entladung des Kondensators baut sich innerhalb der Spule ein elektromagnetisches Feld auf, das beim Zusammenbrechen den Kondensator mit entgegengesetztem Vorzeichen wieder auflädt. Dieser reale Schwingkreis mit Dämpfung benötigt zur Aufrechterhaltung seiner Leistung eine phasenkorrigierte Energiezufuhr. Die Frequenz des Schwingkreises ist unter anderem von der Impedanz der Induktionsspule abhängig, welche sich mit der Änderung der Plasmazusammensetzung (z.B. beim Probeneintrag) ebenfalls ändert. Der Generator muss deshalb so ausgelegt sein, dass er die Laständerungen kompensieren kann.

Grundsätzlich kann zwischen kristallstabilisierten^[41, 42] und freilaufenden^[1, 43, 44] Generatortypen unterschieden werden, deren Unterscheidung aufgrund der Energierückführung erfolgt. Während die ersten einen piezoelektrischen Kristall verwenden um die Frequenz des Schwingkreises zu kontrollieren, regulieren die freilaufenden Generatoren sich selbst. Dabei steuert der Schwingkreis

selbst den Zeitpunkt und die Strommenge mit der ihn der Sekundärkreis versorgt.

In ICP-MS und ICP-OES Geräten der neuesten Generation werden mittlerweile sogenannte Solid-State-Generatoren verbaut^[45]. Diese basieren auf einer Halbleitertechnik in Form von Transistoren. Ihre Bauweise ist dadurch kompakter. Zusätzlich besitzen sie eine höhere Energieeffizienz durch eine geringere Wärmeentwicklung.

Auch wenn die Frequenz in einem Bereich von 5 - 148 MHz variiert werden kann, arbeiten die heutzutage in den ICPs verwendeten Generatoren mit einer Frequenz von 27,12 oder 40,68 MHz. Diese Frequenzen sind international durch die Regulierungsbehörden festgelegt worden. Analytisch betrachtet gibt es nur geringe Unterschiede zwischen diesen beiden Frequenzen. Es hat sich gezeigt, dass in den moderneren Generatoren, die mit 40,68 MHz arbeiten, die Leistungsaufnahme im Vergleich zu älteren Generatoren geringer ist. Damit verbunden ist eine niedrigere Grundsignalintensität, was sich in einem reduziertem Hintergrundsignal sowie einer längeren Lebensdauer des HF-Generators widerspiegelt. Der wichtigste Punkt ist jedoch die Effizienz der Leistungseinkopplung vom Generator zur Spule. Moderne Halbleiter-Generatoren erreichen 70 - 75 % Effizienz, was bedeutet, dass 70 - 75 % der zugeführten Leistung auch ins Plasma übertragen werden. Die hohe Effizienz der Halbleitergeneratoren ist vor allem auf die geringere Wärmeentwicklung im Betrieb zurückzuführen. Bei älteren Röhrengeneratoren beträgt die Effizienz nur annähernd 50 %.

Die Induktionsspule

Das offene Ende der Fackel ist von der Induktionsspule umgeben. Diese Spule, welche zumeist aus drei Windungen besteht, ist aus aktiv mit Wasser oder Argon gekühltem Kupferrohr oder massivem Silber gefertigt. Die Spule besitzt im Regelfall einen Durchmesser von 25 mm und ist mit einem Hochfrequenzgenerator (HF-Generator) verbunden. Dieser speist eine Energie von 0,6 - 1,6 kW in die Spule, respektive das Plasma, ein. Das dadurch

erzeugte elektromagnetische Feld ist in der Lage, geladene Partikel zu beschleunigen und somit Energie von der Spule auf das Plasmagas (typischerweise Argon) zu übertragen. In Abb. 2.5 ist eine schematische Darstellung des elektrischen (\vec{E}), sowie des magnetischen Feldes (\vec{H}) in einer vereinfachten Induktionsspulengeometrie dargestellt.

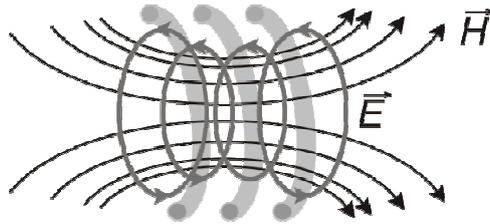


Abb. 2.5 Magnetisches (\vec{H}) und elektrisches Feld (\vec{E}) innerhalb der Induktionsspule.

Der induzierte Strom (*engl. eddy current*) erzeugt ein Magnetfeld, das der Änderung des Feldes entgegen wirkt (Lenzsche Regel). Hierbei wird der elektrische Strom aus der Mitte des Leiters (Plasma) verdrängt, er nimmt somit zwischen den äußeren Plasmazonen zum Zentrum radial ab (Skin-Effekt)^[46]. Für eine weiterführende Diskussion des Skin-Effektes sei auf die Literatur verwiesen^[47, 48]. Hier wird ebenfalls der in Plasmen, die mit niedrigem Gasdruck betrieben werden, auftretende anormale Skin-Effekt beschrieben. Für die am häufigsten verwendete Frequenz von 27 MHz tritt eine Leitschichtdicke von 0,2 - 0,4 cm auf. Entgegen der vereinfachten Darstellung in Abb. 2.5 ist das magnetische Feld weit entfernt von einer symmetrischen Struktur. Es passt sich der nichtsymmetrischen Induktionsspule an und verkippt leicht^[49].

Zur Stabilisierung der Plasmaentladung ist es notwendig, zwischen dem Koaxialanschluss des HF-Generators und der Spule ein so genanntes *Impedance Matching Network* (IMN) zu schalten, welches für die Abstimmung gegenüber der Plasmaimpedanz sorgt. Entscheidend sind hierbei die elektrischen Eigenschaften der Entladung, die sich insbesondere direkt bei der Zündung oder durch den Eintrag von leicht ionisierbaren Elementen drastisch ändern können. Diese Schwankungen verändern die Impedanz des Verbrauchers (Spule mit Plasma) und somit das Schwingverhalten des

„Schwingkreises“. Dies kann durch das IMN kompensiert werden^[50, 51]. Zu extremen Schwankungen der Impedanz kann es durch den Einsatz von molekularen Plasmagasen wie z.B. Stickstoff, kommen^[52]. Zentrales Bauteil des IMN sind zwei abstimmbare Plattenkondensatoren, bei denen der Plattenabstand mittels eines kleinen Schrittmotors variiert werden kann. Das Tuning während des Betriebes kann über eine WHEATSTONE'sche Brücke erfolgen.

Im Allgemeinen wird die Hochfrequenzspannung bei induktiv gekoppelten Plasmen an einer Seite der Induktionsspule angelegt, während die andere Seite geerdet ist. Durch kapazitive Kopplung der Induktionsspule und des leitfähigen Plasmas baut sich zwischen Plasma und geerdetem Interface des Massenspektrometers eine Potentialdifferenz von 100 - 200 V auf. Bei der Entwicklung der ICP-MS traten aufgrund dieser Potentialdifferenz unerwartete Probleme bei der Beprobung des Plasmas auf^[53, 54]. Zum Ausgleich der Potentialdifferenz zwischen Plasma und dem elektrisch geerdeten Interface bildet sich eine sogenannte Sekundärentladungen in Form eines Funkens aus, die sich nachteilig auf die Plasmaeigenschaften auswirkten^[55]. In ihrer schlimmsten Form verursacht diese Sekundärentladung folgende Probleme^[56]:

- sehr hoher Untergrund an Photonen, metastabilen Argon-Atomen und schnellen Elektronen,
- verkürzte Lebenszeit der ersten Interfacestufe (Sampler) durch Ablation des Materials durch den Funken und damit verbunden ein hoher Untergrund im Massenspektrum für die Ionenmassen des Samplermaterials^[57, 58],
- Aufweitung der Bandbreite an kinetischen Energien für Analytionen, was das Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit des Massenspektrometers herabsetzt, und
- erhöhtes Vorkommen an doppelt geladenen Ionen.

Um die Sekundärentladung zu verhindern, gibt es verschiedene Lösungsansätze, welche vom Design der Fackel abhängig sind. Einige der gängigsten Varianten beinhalten entweder eine Ausbalancierung des

Schwingkreises des Hochfrequenzgenerators^[59], die Positionierung einer geerdeten Abschirmung zwischen Spule und Fackel^[60] oder den Einbau von zwei ineinander verdrehten Spulen, die ein zueinander gegenläufiges Hochfrequenzfeld aufbauen^[61].

2.3 Massenspektrometer

Das in der anorganischen Analytik verwendete Massenspektrometer besteht neben der Ionenquelle aus drei weiteren Hauptkomponenten: dem Interface mit der Ionenoptik, dem Massenseparator sowie dem Detektor.

2.3.1 Interface für die ICP-Massenspektrometrie

Das Interface zwischen ICP und Massenspektrometer hat zwei Aufgaben. Zum Einen transportiert es die bei Atmosphärendruck entstandenen Ionen aus dem Plasma in die Hochvakuumregion von ca. 10^{-5} Pa des Massenspektrometers. Zum Anderen findet durch das Interface eine Vorfokussierung des Ionenstrahls für die Ionenoptik statt. Das von CAMPARGUE für die Molekularstrahltechnik entwickelte zweistufige Vorkammersystem besteht aus zwei konisch geformten Lochblenden von wenigen Zehntelmillimeter Durchmesser^[62]. Zwischen den Blenden wird in der Expansionskammer mit Hilfe von Drehschieberpumpen ein Vorvakuum von ca. 200 Pa erreicht.

Nach Erzeugung im Plasma passieren die Ionen die erste Blende (*sampler cone*, Durchmesser 0,8 - 1,2 mm). Hinter dem Sampler expandiert das Plasma als Molekularstrahl bestehend aus Ionen, Elektronen und Neutralteilchen auf die zweite Lochblende (*skimmer cone*), die einen deutlich kleineren Durchmesser von 0,4 - 0,8 mm besitzt. Beide Blenden sind üblicherweise aus Nickel gefertigt. Wichtig ist hierbei infolge des Kontaktes mit dem Plasma eine gute Wärmeleitfähigkeit. Zum Schutz vor zu großer Wärmeeinwirkung werden Blenden und Expansionskammer wassergekühlt^[63].

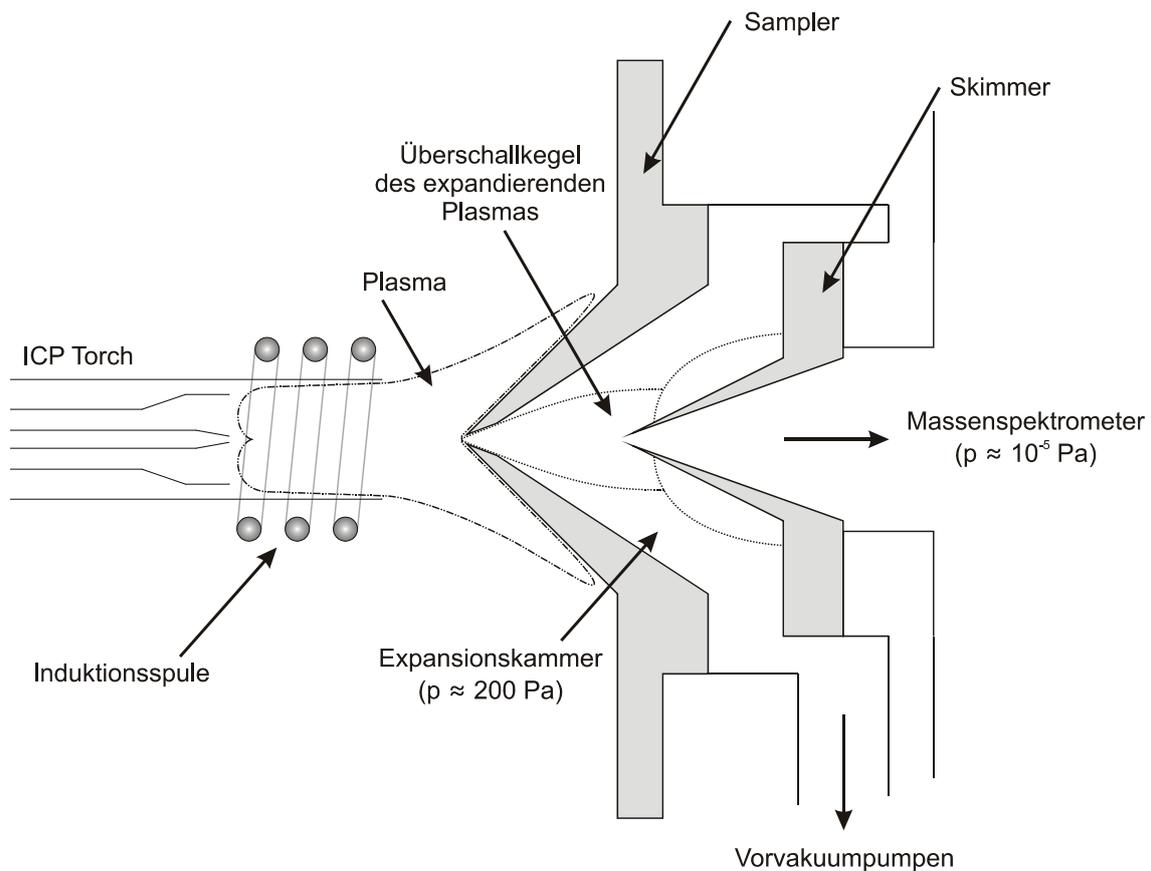


Abb. 2.6 Schematische Zeichnung des ICP-MS Interface mit Sampler und Skimmer.

Ionentransfer ins Interface

Mit der Annahme, dass die Strömung des Plasmas durch den Sampler dem Modell der halbkugelförmige Senkenströmung (vgl. Abb. 2.7) folgt, kann der Volumenstrom, der durch den Sampler fließt, berechnet werden^[64]. Die Durchflussrate G_0 in (L min^{-1}), ergibt sich aus

$$G_0 = 0,445n_0a_0D_0^2. \quad [2]$$

Dabei beschreibt n_0 die Teilchendichte des Argons in (m^{-3}), welche aus dem idealen Gasgesetz berechnet werden kann. D_0 ist der Blendendurchmesser in (m) und a_0 die Schallgeschwindigkeit im Argon in (m s^{-1}) berechnet aus:

$$a_0 = \left(\frac{\gamma k T_0}{m} \right)^{1/2} \quad [3]$$

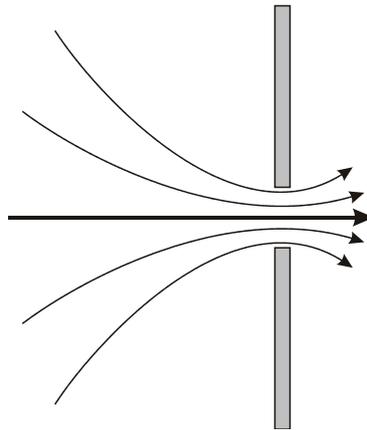


Abb. 2.7 Hemisphärisches Senkenströmungsmodell für den Sampler eines ICP-MS.

In dieser Gleichung wird für Argon als einatomiges Gas ein Wert für γ (C_p/C_v) von $5/3$ eingesetzt. T_0 ist die Temperatur des Argongases in [K] und m die Masse des Plasmagases in [kg]. Bei den typischerweise vorhandenen Laborbedingungen lässt sich so eine Flussrate von $1,37 \text{ L min}^{-1}$ berechnen. Da dieser Volumenfluss größer ist als der Gasfluss, der das Probenaerosol trägt ($\approx 1 \text{ L min}^{-1}$), sollten theoretisch alle im Plasma erzeugten Analytionen durch den Sampler gelangen. Experimentelle Beobachtungen zeigen, dass ein Ansaugeneffekt für diese Ionen bis ca. 7 mm vor die Öffnung des Samplers durchaus vorhanden ist^[65].

Idealerweise stellen die Ionen, die durch den Sampler in die Expansionskammer gelangen, einen repräsentativen Anteil der Ionen in der Plasmaquelle dar. Beim Durchfluss der Ionen und Elektronen durch den Sampler kommt es jedoch immer wieder zu Rekombinationen und Neutralisationen eines Großteils der Teilchen an den Wänden der Blendenöffnung. Die Neutralisation wird durch das Auftreten einer Schicht aus Plasmagas und einem elektrischem Mantel minimiert (vgl. Abb. 2.8). Diese Grenzschicht kann mit der verglichen werden, die beim Wiedereintritt eines Space Shuttles in die Erdatmosphäre an dessen Hitzeschild auftritt^[63]. Der elektrische Mantel resultiert aus dem Aufbau einer Schicht aus Ionen zwischen dem heißen Plasma und der kalten Oberfläche des Samplers. Aufgrund der höheren Mobilität der an der Sampleröffnung neutralisierten Elektronen kommt

es zu einem Überschuss an Kationen entlang der Oberfläche des Samplers. Ein Großteil der Ionen im Plasma hat jedoch keinen Kontakt zum geerdeten Sampler. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass auch in der dann folgenden ersten Vakuumstufe weitere Ionisierungsprozesse stattfinden.

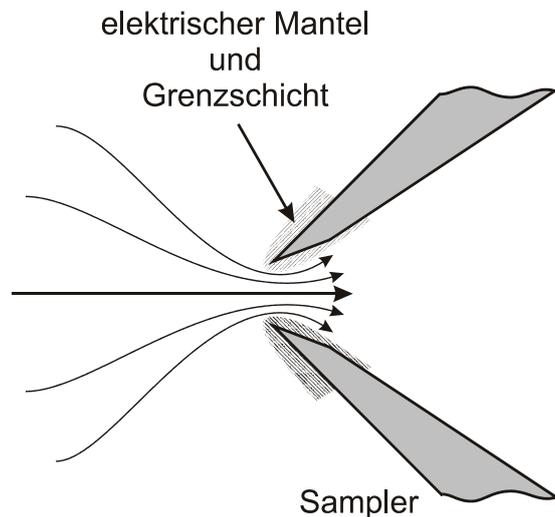


Abb. 2.8 Schematische Darstellung der Position des elektrischen Mantels und der auftretenden Grenzschicht am Sampler.

Zum besseren Verständnis der Interaktion zwischen Ionen und Interface kann die Betrachtung der Debye-Längen führen. Die Debye-Länge ist die Strecke, auf der ein geladenes Teilchen von einem elektrischen Feld beeinflusst wird. Die Debye-Länge im ICP beträgt üblicherweise 10^{-4} mm. Sie ist somit um ein Vielfaches kleiner als der Durchmesser des Samplers. Ein Großteil der Ionen, die durch den Sampler strömen, tritt also nicht mit diesem in Kontakt. Es ist jedoch zu beobachten, dass das Interface seinerseits die Plasmabedingungen und damit die Ionisationsbedingungen ändert^[66]. So sind die zu beobachtenden Intensitäten bei vorhandenem bzw. nicht vorhandenem Sampler bei ansonsten gleichen Bedingungen sehr unterschiedlich^[67]. Die Elektronendichte im Plasma wird ebenfalls durch den Sampler beeinflusst^[68].

Gasdynamiken innerhalb der Expansionskammer

Nach Eintritt des Plasmagases in die erste Vakuumstufe erfährt dieses eine adiabatische Expansion. Das bedeutet unter Anderem, dass die vorher zufällige

Bewegung des heißen Plasmasgases in eine gerichtete Bewegung umgewandelt wird. Dabei werden die Gaspartikel bis auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt. Diese Umwandlung wird begleitet von einer Reihe an Kollisionen in Höhe der Sampleröffnung (vgl. Abb. 2.9). Die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Kollisionen beträgt an dieser Stelle im Gas 10^{-3} mm. Bei der Überschallexpansion kollidiert das sich ausdehnende Gas mit dem noch in der Expansionskammer verbliebenen „Hintergrund“-Gas, welches einen Restdruck von ≈ 200 Pa hat. An diesen Stellen bildet sich eine Barriere aus, die die sogenannte „*zone of silence*“ umhüllt, in welche sich der Plasmastrahl bewegt. Den Abschluss der sich ausbildenden stationären Schockwelle bildet die sogenannte „Machdisk“. Sie befindet sich unter normalen ICP-MS-Bedingungen ungefähr 15 - 17 mm hinter der Sampleröffnung (vgl. Abb. 2.9). Der Ausbildungsort der Machdisk ist bestimmt durch die Druckdifferenz zwischen der ICP-Quelle und der Expansionskammer^[64].

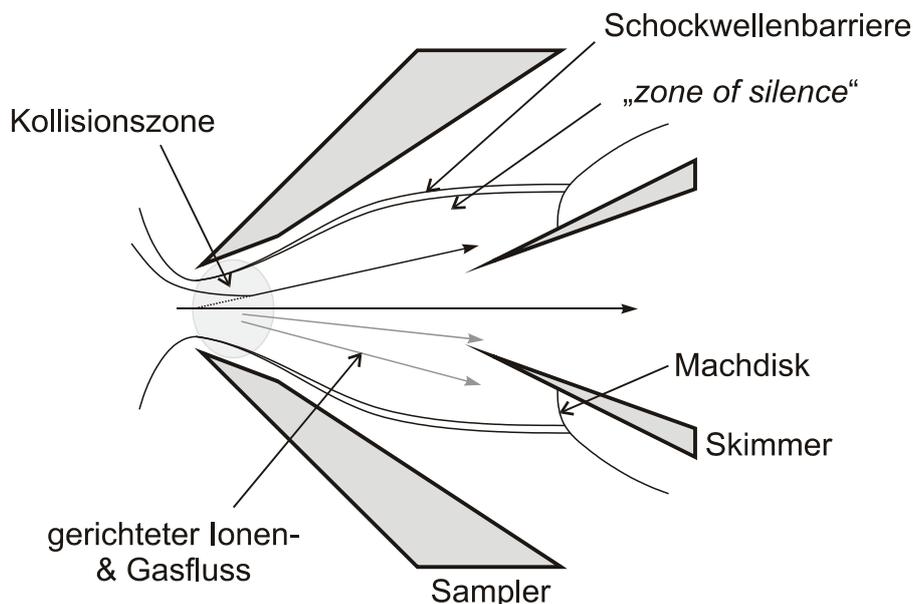


Abb. 2.9 Darstellung der Sampler-Skimmer-Anordnung.

Aufgrund der gerichteten Bewegung der Ionen in der *zone of silence* und den dadurch reduzierten Häufigkeit von Kollisionen zwischen den Ionen kann davon ausgegangen werden, dass Rekombinationen von Ionen in Atome nur in geringem Maß stattfinden. Beobachtungen innerhalb der Expansionskammer

ergaben, dass in einem geringem Maße Atomemission oder Atomfluoreszenz zu beobachten sind^[69, 70].

Ionenoptik

Nach Durchtreten des Skimmers gelangen die Ionen in den Hochvakuumbereich des Massenspektrometers. Turbopumpen halten hier unter Normalbedingungen einen Druck von $< 10^{-4}$ Pa aufrecht. Im vorderen Teil des Hochvakuums werden Neutralteilchen, Elektronen und Photonen vom Strahl der positiv geladenen Ionen getrennt. Dies kann entweder durch einen Photonenstop, eine in den Strahlengang gebrachte geerdete oder positiv geladene Platte^[71], oder durch geometrischen Versatz des Massenanalysators relativ zur Flugachse der Ionen^[72] realisiert werden.

Für das folgende Linsensystem sind ebenfalls zwei verschiedene Aufbauten möglich. Die erste Variante ist eine Kombination mehrerer Linsen hintereinander, an denen jeweils unterschiedliche Spannungen zur Fokussierung angelegt werden können. Hierbei kann die Spannung jeder einzelnen Linse für das entsprechende Analytium optimiert werden, und man erhält ein sehr niedriges Hintergrundsignal durch Streuionen^[73]. Eine zweite Möglichkeit der Fokussierung der Ionen besteht aus einer zylindrischen Elektrode, an der ein Spannungsgradient abgefahren werden kann^[74]. Vorteil dieser Ionenlinse ist die Möglichkeit des Multielement-Scans durch Abfahren der massenabhängigen Spannung. Nimmt man das damit verbundene erhöhte Hintergrundniveau in Kauf, erreicht man eine maximale Transmission des Analyten.

Neben der Aufgabe, die Ionen in das Massenspektrometer zu leiten, dient die Ionenoptik dazu, den Ionenstrahl zu bündeln. Besonders in Proben mit einer durch den Matrixanteil bedingten hohen Ionenlast kommt es zu Raumladungseffekten, die eine Aufweitung des Ionenstrahls verursachen. Diese Raumladungseffekte entstehen durch Abstoßung der unterschiedlichen Ionen innerhalb des Ionenstrahles^[75]. Zu einer Abstoßung kommt es, da sich nach Eintritt in den Hochvakuumbereich die Elektronen schneller nach außen

ausbreiten als die Kationen. Dadurch bedingt entsteht ein positives Potential in der Mitte des Ionenstrahles. Als Folge daraus stoßen sich die Kationen untereinander ab und driften auseinander. Da leichte Ionen dabei schneller beschleunigt werden als schwere Ionen, kommt es zu einer Massendiskriminierung von Ionen mit einem geringen Masse-zu-Ladungsverhältnis. Dies gilt speziell bei der Anwesenheit von schweren Matrixionen. Das Linsensystem soll diesen Effekt möglichst kompensieren.

Eine Betrachtung der kinetischen Energien der im Ionenstrahl vorhandenen Ionen führt zu einer weiteren Aufgabe, die den Ionenlinsen zukommt. Während der Generierung der Ionen im Plasma und in dem daraus resultierenden Ionenstrahl, folgen die Partikel einem Druckgradienten in Richtung des Samplers. Daraus folgt, dass die Geschwindigkeit aller Teilchen im Plasma in engen Grenzen gleich ist. Da die kinetische Energie eine Funktion der Masse und der Geschwindigkeit ist, hat die einheitliche Geschwindigkeit der Ionen zur Folge, dass die leichten Ionen eine geringere kinetische Energie besitzen als die schweren Ionen^[76]. Ihrerseits beeinflusst die kinetische Energie wiederum die Massenauflösung und die Detektion. Um diesen Unterschied in der kinetischen Energie zu kompensieren, werden an die Ionenlinsen verschiedene Spannungen zur Erzeugung eines axialen Potentialgradienten angelegt^[77].

2.3.2 Massenseparierung

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Komponenten, bei denen die Bauarten sich relativ ähnlich sind, besitzt die Massenfiltereinheit von ICP-MS-Systemen die größte Vielfalt. Neben dem ältesten und am häufigsten verwendeten Quadrupolfilter^[78] stellen das hochauflösende Sektorfeld- (SF oder HR; *high resolution*)^[79, 80] und das Flugzeit- (ToF, *time of flight*)^[81-83] Massenspektrometer zwei weitere Massensiltersysteme dar, die in der ICP-MS Anwendung finden. Sie werden im Folgenden näher beschrieben.

Sektorfeld-Massenfilter

Das Sektorfeld- oder doppelt fokussierende System stellt die ausgereifteste und leistungsstärkste Version der Filtersysteme dar. Mit einer Auflösung ($R = m/\Delta m$)^[84] von bis zu 10.000 ist es das auflösungsstärkste System, das derzeit in Verbindung mit der ICP-MS verfügbar ist. Es besteht aus einem magnetischen und einem elektrostatischen Filter, die unterschiedlich angeordnet sein können. Das hohe Auflösungsvermögen wird durch einen Eintritts- und Austrittsspalt am Sektorfeld-Massenseparator erzielt. Dabei bestimmt die Spaltgröße das Auflösungsvermögen. Bei enger werdendem Spalt werden zunehmend mehr störende Ionen ausgeblendet und die Fokussierung auf die eingestellte Masse damit erhöht. Von der Auflösung abhängig ist die Ionentransmission. Dadurch ist ein Abfall der Zählraten bei einem Wechsel von Niedrigauflösung ($m/\Delta m \approx 400$) zu Hochauflösung von bis zu 95 % zu beobachten. Die allgemeine Ionentransmission und Selektivität eines doppelt fokussierenden Gerätes ist jedoch im Vergleich mit einem Quadrupol-Massenfilter höher. Dadurch können mit dieser Massenfildertechnik niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden^[80].

Den Vorteilen der hohen Auflösung und Empfindlichkeit der Sektorfeldgeräte stehen deren hohe Anschaffungskosten gegenüber, welche eine großflächige Verbreitung der Technik behindern. Des Weiteren sind die doppelt fokussierenden Systeme langsamer bezüglich ihrer Scan-Geschwindigkeit im Vergleich mit einem Quadrupol-System. Die Umschaltzeit zwischen zwei spezifischen Massen bei einem Elektromagneten ist wesentlich größer als bei elektronischen Systemen. Daher ist es mit Einzelkollektor-Geräten schwierig Messungen von transienten Signalen mehrerer Massen, wie es unter Anderem in der Speziationsanalytik nötig ist, durchzuführen.

Flugzeit-Massenfilter

Im Gegensatz zu den Sektorfeldgeräten besitzen Flugzeitsysteme die Möglichkeit einer schnellen und simultanen Detektion aller m/z -Verhältnisse. Bei dieser Technik findet, im Vergleich zur Sektorfeld- und Quadrupol-Technik,

keine sequenzielle Abtastung des m/z -Bereiches statt. Bei den Flugzeitsystemen werden kleine diskrete Ionenpakete aus dem Ionenstrahl mittels Extraktionslinsen auf eine feldfreie, evakuierte Flugstrecke beschleunigt. Aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Ionen verschiedener Massen besitzen die einzelnen Ionen unterschiedliche Flugzeiten zwischen dem Start des Ionenpaketes und dem Auftreffen auf den Detektor. Die Detektion ist damit quasi-simultan, da die detektierten Ionen aus demselben Ionenpaket stammen. Auf diese Art und Weise ist die Aufnahme von bis zu 30.000 Spektren pro Sekunde möglich. Mittels verschiedener Ionenspiegel-Anordnungen (Reflektron) kann dabei eine Massenauflösung von 5000 erreicht werden^[85]. Sowohl die schnelle und quasi-simultane Aufnahme des gesamten Massenspektrums als auch die hohe Auflösung bieten den großen Vorteil, schnelle transiente Signale aufzunehmen, wie es z.B. für die exakte Bestimmung von Isotopenverhältnissen wichtig ist^[86].

Quadrupol-Massenfilter

Der kostengünstigste und damit auch der am weitesten verbreitete Massenfilter ist der Quadrupol. Er deckt über 90 % des ICP-MS-Marktes ab. Ein Quadrupol besteht aus vier parallel zueinander angeordneten zylindrisch oder hyperbolisch geformten Stäben derselben Länge und desselben Durchmessers. Typischerweise wird als Material Edelstahl oder Molybdän verwendet. Die Stäbe werden teilweise mit einer Keramik als Korrosionsschutz überzogen. Die in der ICP-MS eingesetzten Quadrupole haben üblicherweise eine Länge von 15 - 20 cm und einen Stabdurchmesser von 1 cm.

Der Ionenstrahl wird aus der Ionenoptik heraus axial in die Mitte der Quadrupolstäbe gelenkt. Durch Anlegen einer Gleich- (DC, *direct current*) und einer überlagerten modulierbaren Hochfrequenzspannung (HF, engl. RF, *radio frequency*) mit einer Frequenz von 2 - 3 MHz wird ein elektromagnetisches Wechselfeld erzeugt. Die Quadrupolstäbe sind dabei gegenüberliegend paarweise an die variable jeweils entgegengesetzt gepolte Gleichstromquelle angeschlossen (vgl. Abb. 2.10). Der Quadrupol dient als Hoch- und Niedrigpassfilter je nach gegebenen gegebenem DC-HF-Verhältnis. Die

verschiedenen Ionen werden in dem Feldsystem des Quadrupols auf spiralförmige Flugbahnen gelenkt, die in Abhängigkeit von ihrer Masse und durch Variation des DC-HF-Verhältnis im Durchgangskanal stabilisiert bzw. destabilisiert werden. Durch die Variation des DC-HF-Verhältnisses lässt sich der gesamte Massenbereich von 5 - 250 amu abscannen. In der Theorie wird die Scan-Geschwindigkeit von der Durchlaufzeit der Ionen beschränkt. Die Quadrupolscanraten liegen ungefähr bei der Größenordnung von 2500 amu s^{-1} . Es wäre demnach möglich, den gesamten Massenbereich von 0 - 250 amu innerhalb von 0,1 s abzuscannen. Der detektierte Massenbereich für eine einzelne Masse setzt sich in der Praxis aus üblicherweise 20 Messkanälen zusammen. Innerhalb einer Minute lassen sich so in einer Realprobe etwa 25 Elemente reproduzierbar messen.

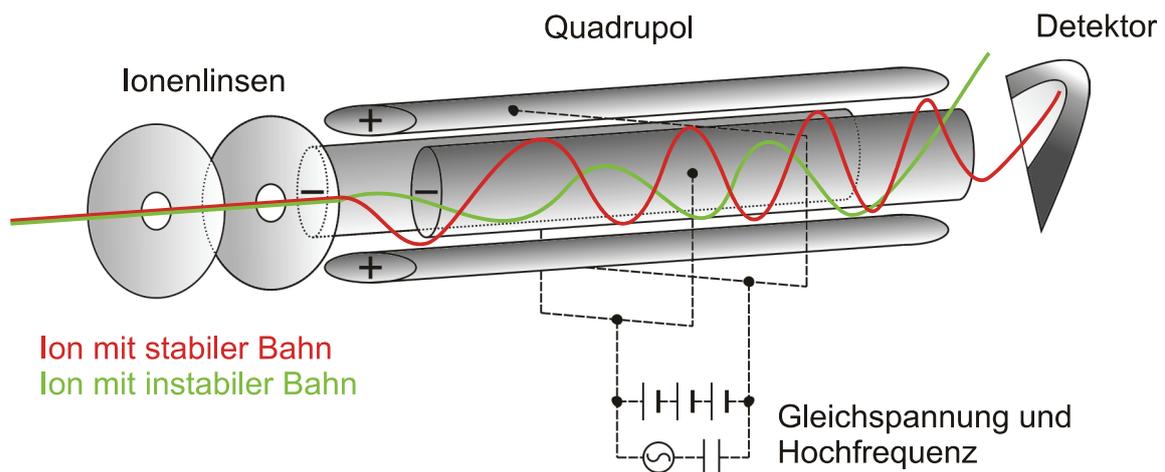


Abb. 2.10 Schema eines Quadrupolmassenfilters mit stabilen (rot) und instabilen (grün) Ionenbahnen.

Die typische Auflösung eines Quadrupolmassenfilters beträgt $R = 300$. Häufig wird die Auflösung des Massenfilters als Qualitätsmerkmal des Quadrupols durch die Massenauflösung ersetzt. Man spricht von vollständig aufgelösten Massen, wenn oberhalb von 10 % der Peakhöhe eines Massensignals keine Überlappung mit einem benachbarten Signal mehr vorliegt. Zu beachten ist, dass bei steigendem DC/HF-Verhältnis das Auflösungsvermögen zunimmt, wobei die Empfindlichkeit im Gegenzug fällt. Es wird daher mit einem

Kompromiss zwischen Auflösung und Empfindlichkeit gearbeitet. In der Praxis kann die Auflösung je nach Anwendung in einem Bereich von 0,3 - 3 amu variiert werden. Bei den meisten Anwendungen ist jedoch eine Auflösung zwischen 0,7 und 1 amu ausreichend.

2.3.3 Detektorsysteme

Am Ausgang des Massenfilters befindet sich der Detektor. Er ist so gebaut, dass er ein Messsignal erzeugt, welches proportional zur Anzahl ankommender Ionen ist. Da die Ionenquelle einen Ionenstrom produziert, der über mehrere Größenordnungen reicht, muss auch der Detektor die Signale über einen großen Arbeitsbereich verarbeiten können. Zwei unterschiedliche Arten an Detektoren erfüllen diese Anforderungen: Sekundärelektronenvervielfacher und Faraday-Detektoren.

Sekundärelektronenvervielfacher

Sekundärelektronenvervielfacher (SEM, *secondary electron multiplier*) sind die gebräuchlichsten Detektoren in der ICP-MS. Typischerweise werden sie, um eine Überlastung und zu hohes Rauschen zu vermeiden, versetzt zur Flugachse des Ionenstrahls installiert. Bei den Sekundärelektronenvervielfachern schlagen die Ionen auf die Detektoroberfläche auf und erzeugen damit ein freies Elektron, das für die Signal-Messung genutzt werden kann. Hierbei werden zwei unterschiedliche Typen an Elektronenmultipliern zur Signalverstärkung verwendet. Sie basieren auf demselben theoretischen Modell, unterscheiden sich allerdings in ihrer Bauart. Das Grundprinzip eines Sekundärelektronenvervielfachers ist in Abb. 2.11 dargestellt.

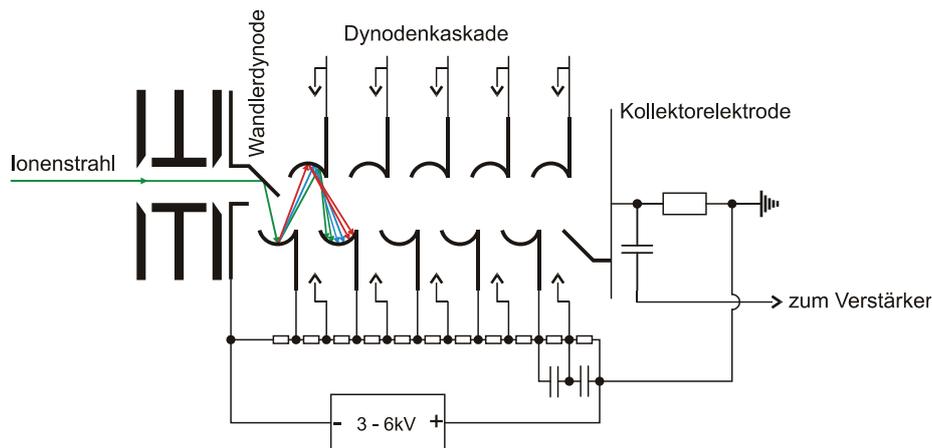


Abb. 2.11 Grundprinzip eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEM, *secondary electron multipliers*).

Der Ionenstrahl trifft nach Eintritt in den SEM auf eine Wandlerdynode (Halbleiter). Aufgrund der kinetischen Energie der Ionen beim Aufprall schlagen diese Elektronen aus der Oberfläche des Halbleitermaterials heraus. Die dadurch erzeugten freien Elektronen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt, wobei sie erneut auf eine Dynode treffen und weitere Elektronen aus dem Dynodenmaterial herausschlagen. Dieser Prozess wiederholt sich entlang des Spannungsgradienten mehrmals, wobei sich die Zahl der Elektronen insgesamt vervielfacht. Am Ende des Verstärkers sammelt eine Kollektorelektrode die in der Dynodenkaskade entstandenen Elektronen ein. Das beobachtete Ereignis ist ein einzelner Impuls, der aus mehreren Millionen Elektronen besteht, die alle aus dem Aufschlag eines Ions auf die Wandlerdynode generiert worden sind^[87].

Bei der zweiten Variante des Elektronenvervielfachers handelt es sich um einen sogenannten *channel electron multiplier*. Der *channel electron multiplier*, auch *channeltron*, besteht aus einem dünnen, in Richtung der Kollektorelektrode eng zulaufendem Kanal aus mit Halbleitermaterial beschichtetem Quarzglas. Entlang der gesamten Länge des als kontinuierliche Dynode funktionierenden Kanals wird ein Potentialgradient angelegt. Dabei liegt am Einlassbereich des Channeltrons ein negatives Potential an. Das Potential am Ende, kurz vor der Kollektorelektrode, beträgt null. Beim Verlassen des Massenfilters wird das

Analytation vom hohen negativen Potential der Einlassöffnung angezogen und schlägt auf der Oberfläche der Dynode ein, wodurch schließlich ebenfalls die oben beschriebene Kaskadenreaktion ausgelöst wird.

Alternativ zur kontinuierlichen Dynode werden bei einem *discrete dynode electron multiplier* die Elektronen an definierten Flächen vervielfacht. An diesen Dynoden können unabhängig voneinander verschiedene Spannungen angelegt werden^[88] (vgl. Abb. 2.11).

Damit der Ionenstrahl auf einer Kurvenbahn auf die Oberfläche des Vervielfachers trifft, werden die Verstärkertypen verkippt zur Analysatorachse installiert. Hierbei werden Ionenraten zwischen 0,1 und 10^{10} Ionen pro Sekunde erreicht. Der Ladungsfluss liegt dabei bei einer Elementarladung von $1,6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb, im Größenbereich von 10^{-20} bis 10^{-9} Ampere^[73]. Da es für diesen großen Arbeitsbereich nicht die Möglichkeit eines Universalzählmodus gibt, werden zwei unterschiedliche Modi verwendet: Der Ionen- oder Pulszählmodus für geringe Zählraten ($< 10^6$ counts per second (cps)) und der Analogzählmodus ($10^4 - 10^9$ cps).

Faraday-Detektor

Der Faraday-Detektor oder Faraday-Becher besteht aus einer einfachen Metallelektrode. An dieser Elektrode erzeugen die auftreffenden Ionen einen messbaren Strom. Im Gegensatz zu den Elektronenvervielfachern, die einen großen linearen Arbeitsbereich besitzen, können Faraday-Detektoren nur bei hohen Ionenzählraten eingesetzt werden. Da die Verstärkung des ausgelesenen Gleichstroms beschränkt ist von der benötigten Auslesezeit, sind nur relativ langsame Scan-Geschwindigkeiten möglich. Diese Limitierung macht den Faraday-Detektor ungeeignet für das Auslesen von schnellen transienten Signalen, wie sie zum Beispiel für die Signalauslesung bei einer Kopplung der Gaschromatographie mit der ICP-MS benötigt werden^[89].

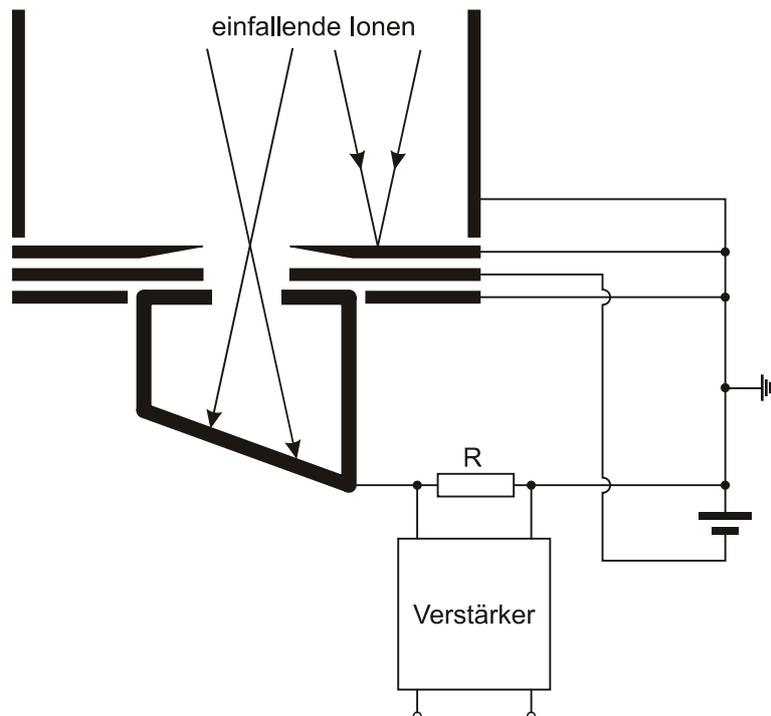


Abb. 2.12 Grundprinzip eines Faraday-Detektors und dessen Verstärkerkreises.

Heutzutage finden Faraday-Detektoren zumeist in Sektorfeldgeräten ihren Einsatz. Dort wird eine ganze Ansammlung an Detektoren eingebaut, um eine simultane Bestimmung verschiedener Isotope zu ermöglichen. Kommerziell erhältlich sind diese Geräte unter der Bezeichnung Multikollektor-ICP-MS (*multi collector ICP-MS*, MC-ICP-MS). Aufgrund des Rauschens der Quelle und der zeitabhängigen Bildung von Ionen kann bei sequenziell auslesenden Detektoren die Bestimmung von Isotopenverhältnissen nur mit einer Präzision von 0,1 % relativer Standardabweichung erfolgen. Eine Erhöhung der Präzision auf 0,002 % relative Standardabweichung kann mit Hilfe des MC-ICP-MS und dessen Möglichkeit der simultanen Detektion erfolgen.

2.4 Probeneintragstechniken

2.4.1 Überblick

Die ICP-MS wurde Anfang der 1980er in erster Linie für den Eintrag von Lösungen entwickelt. Obwohl heutzutage Techniken wie unter anderem die Laserablation^[90-92] den Feststoffeintrag ermöglichen, werden beim Großteil der ICP-MS-Applikationen weiterhin flüssige Proben in das Plasma eingebracht. Hierfür wurden im Laufe der Zeit eine Reihe verschiedener Eintragstechniken entwickelt, deren Grundlage jedoch immer die Aerosolbildung ist.

Trotz weit reichender Optimierungsversuche des Probeneintragsystems haben sich der Aufbau und das grundlegende Design seit Einführung der Technik nicht stark verändert.

Für ein gutes und stabiles Signal ist es essentiell ein qualitativ hochwertiges Aerosol zu erzeugen. Hierbei sollten die erzeugten Tröpfchen möglichst eine kleine Größenverteilung aufweisen und möglichst klein im Durchmesser sein ($< 10 \mu\text{m}$). Um ein solches Aerosol herzustellen, ist es nötig eine Größenseparierung der Tropfen durchzuführen. Es muss ein Kompromiss zwischen hoher Aerosolqualität und hoher Transporteffizienz eingegangen werden^[93].

Da die analytische Leistungsfähigkeit eines ICP-MS sehr stark von der Güte des Probeneintragssystems abhängt, ist dieses eines der bedeutendsten Teile des Systems. Eine Vielzahl der bei der Analyse auftretenden Probleme ist auf ein Problem beim Probeneintrag zurück zu führen oder mit dem Probeneintrag verbunden. So haben beispielsweise Matrixeffekte Einfluss auf die Transporteffizienz und sind häufig im Probeneintragssystem begründet^[94]. Der Probeneintrag ist somit die Achillesferse der ICP-MS-Technik, da sie die leistungsschwächste Komponente im Instrument ist^[95].

2.4.2 Zerstäubungstechniken

Die Hauptaufgabe des Probeneintragssystems ist die Ausbildung eines feinen Aerosols mittels eines Zerstäubers und nachgeschalteter Sprühkammer. Für die Güte eines Zerstäubers ist die Homogenität und Stabilität der Tröpfchenverteilung von großer Relevanz. Sie hat direkten Einfluss auf die Stabilität des erzeugten Signals. Ein optimaler Zerstäuber zeichnet sich durch ein stabiles, möglichst trockenes Aerosol mit homogener Tröpfchenverteilung und gleichzeitig hoher Zerstäubungseffizienz aus. In der Praxis schließen sich diese Eigenschaften in Teilen jedoch gegenseitig aus, und es muss nach Kompromissen gesucht werden.

Dem analytischen Chemiker stehen neben den klassischen pneumatisch arbeitenden Zerstäubern eine Reihe von weiteren Zerstäubungstechniken zur Verfügung. An dieser Stelle seien nur einige Beispiele genannt, wie die Methoden mit geringem Probendurchsatz (DIN, *direct injection nebulization*^[96]; HEN, *high efficiency nebulization*^[97]; MCN, *microconcentric nebulization*^[98], die Ultraschallzerstäubung^[99] und die elektrothermale Verdampfung (ETV, *electrothermal vaporization*)^[100].

Im Folgenden sollen nur die gebräuchlichsten pneumatischen Zerstäubertypen näher betrachtet werden. Für eine weiterführende Beschreibung der alternativen Techniken sei auf die Literatur verwiesen.

Pneumatische Zerstäuber

Die Erzeugung feuchter Aerosole erfolgt in der ICP-MS mittels pneumatischer Zerstäuber. Die Zerstäubung der Flüssigkeit bei dieser Art von Zerstäubern wird dadurch erreicht, dass die Kraft der Oberflächenspannung der Probenlösung von der größeren Kraft eines vorbeiströmenden Gases überschritten wird. Beim Überschreiten der Oberflächenspannung kommt es zum Abriss der Flüssigkeit an der Kante des Zerstäubers^[101]. Bei den pneumatischen Zerstäubern wird zwischen zwei Typen unterschieden: Ringspaltzerstäuber und *cross-flow*-Zerstäuber.

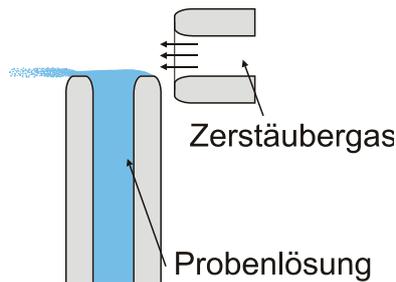


Abb. 2.13 Grundprinzip eines cross-flow-Zerstäubers („Parfümzerstäuber“).

Beim *cross-flow*-Zerstäuber trifft das Zerstäubergas orthogonal auf den Probenfluss aus einer Probenkapillare. Der dadurch erzeugte Unterdruck saugt die Flüssigkeit an, die beim Austreten aus der Kapillare vom Gasstrom zerrissen wird (vgl. Abb. 2.13). Dieser Zerstäubertyp ist relativ unempfindlich gegenüber Verstopfungen durch hohe Salzfrachten. Der für die ICP-OES entworfene BABINGTON-Zerstäuber (V-Rinnen-Zerstäuber) ist beispielsweise in der Lage, Salzfrachten von bis zu 20 % zu bewältigen^[102]. Generell gibt es jedoch eine Begrenzung für den Anteil an total gelösten Feststoffen im ICP-MS Interface. Da der Durchmesser von Sampler und Skimmer so klein ist (0,6 - 1,2 mm), muss die Konzentration der Matrixkomponenten unter 0,2 % gehalten werden^[103]. Aus diesem Grund sind, die für die ICP-OES typischerweise benutzten Zerstäuber, die dafür ausgelegt sind Lösungen mit 1 - 2 % Feststoffgehalt anzusaugen, für die ICP-MS im Regelfall ungeeignet.

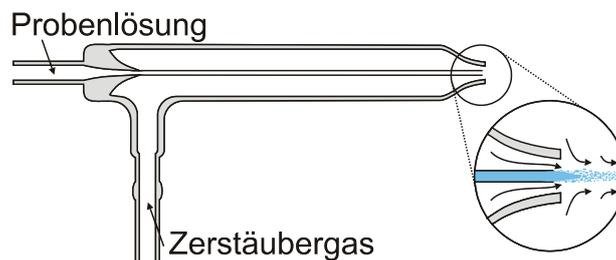


Abb. 2.14 Pneumatischer Ringspaltzerstäuber nach MEINHARD mit Darstellung des Zerstäubungsprozesses.

Zum überwiegenden Einsatz in der ICP-MS kommen Ringspaltzerstäuber nach MEINHARD^[104], die auf eine frühe Entwicklung von GOUY^[105] zurückgehen.

Typischerweise wird diese Art Zerstäuber aus Glas gefertigt, jedoch sind in den letzten Jahren auch zunehmend andere Materialien, wie z.B. verschiedene Polymere (PTFE, PMP, PFA etc.) verwendet worden. Sie versprechen eine besser Handhabung von besonders korrosiven Proben und sind für spezielle Anwendungen geeignet (u.a. die Verwendung von Flusssäure). Beim Ringspaltzerstäuber wird das Zerstäubergas durch einen Ringspalt an der Spitze einer Probenkapillare gepresst (vgl. Abb. 2.14). Der daraus resultierende VENTURI-Effekt zerreißt die Oberfläche der Lösung und formt ein feines Aerosol.

2.4.3 Sprhkammersysteme

Aufgrund der Ineffizienz des Plasmas bei Eintrag von zu großen Tröpfchen hat eine der Zerstäubung nachgeschaltete Sprühkammer die Aufgabe, die Aerosoltröpfchen der Größe nach zu separieren. Durch sie sollen nur die kleinsten Tröpfchen ins Plasma weitergeleitet werden. Eine weitere Aufgabe der Sprühkammer besteht darin, das Pulsieren, welches bei der Probenzuführung mittels Peristaltikpumpe entstehen kann, möglichst effektiv zu unterdrücken. Als Zusatzfunktion kann die Sprühkammer gekühlt werden, um die Oxidbildungsrate zu minimieren. Die Kühlung erfolgt typischerweise mit Wasser oder mit einer Peltier-Kühlung auf 2 bis 5 °C.

In der Vergangenheit wurden verschiedene Arten von Sprhkammerdesigns entwickelt, untersucht und angewendet^[42, 106-108]. Von der Vielzahl unterschiedlicher Design-Typen haben sich in den Laboratorien bis zum heutigen Tag lediglich zwei Typen etabliert. Beide Sprhkammersystemen, die Doppelweg- und die Zyklon-Sprühkammer, werden im Folgenden kurz näher vorgestellt.

Doppelweg-Sprühkammer nach Scott

Die Doppelweg-Sprühkammer nach SCOTT^[42] besteht aus einer geneigten Kammer mit innen liegender Röhre. Das Aerosol tritt durch die zentrale Röhre in die Kammer ein. Hierbei passieren die kleinen Tröpfchen die Röhre und gelangen in die Kammer, während die größeren Tröpfchen sich an der

Röhrenwand niederschlagen und schwerkraftbedingt entlang der Röhre in die Kammer abfließen. Am tiefsten Punkt der Kammer befindet sich der Ablauf für die überschüssige Lösung.

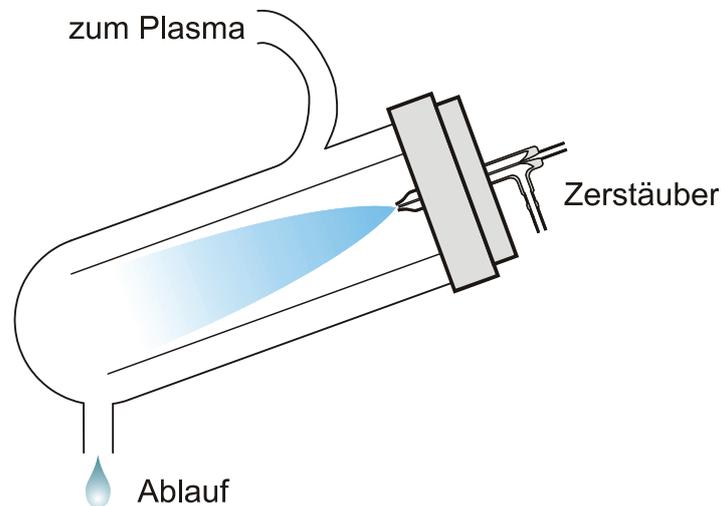


Abb. 2.15 Sprühkammer nach SCOTT.

Aufgrund des Überdrucks in der Kammer wird das feine Aerosol zwischen äußerer Wand und dem zentralen Rohr aus der Kammer über eine Transferstrecke direkt ins Plasma geführt. Die Doppelwegkammer gibt es in verschiedenen Größen und Materialien. Aufgrund ihrer guten Effizienz von ca. 2% Aerosolausbeute und ihrer robusten Bauweise ist sie die gängigste Sprühkammer in der Routineanalytik.

Zyklon-Sprühkammer

In der Zyklon-Sprühkammer werden die Tröpfchen mit Hilfe der Zentrifugalkraft getrennt. Die Größenseparierung der Tröpfchen erfolgt hier mittels eines Wirbels, erzeugt durch tangenciales Einblasen des Proben aerosols. Der Gasstrom nimmt hierbei die kleinen Tröpfchen mit, während die zu schweren Tropfen an der Wand auftreffen und nach unten laufen, wo sie durch den Ablauf aus der Kammer entfernt werden^[109]. Die Zyklonkammer besitzt eine höhere Effizienz als die Doppelweg-Sprühkammer, da die Kammer ein kleineres

Volumen und damit eine kleinere benetzte Oberfläche hat. Dadurch verkürzen sich die Auswaschzeiten und die Aerosoleffizienz erhöht sich. Nachteil der Zyklon-Sprühkammer ist die breitere Größenverteilung der Tröpfchen, die zu einer schlechteren Signalstabilität führt.

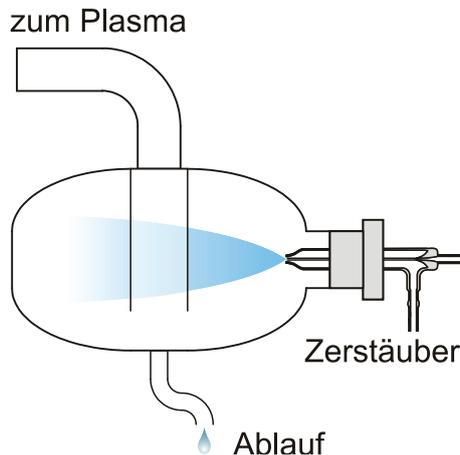


Abb. 2.16 Zyklon-Sprühkammer.

Trockene Aerosole

Nach der Erzeugung des Aerosols durch pneumatische Zerstäubung kann dieses vorgetrocknet werden. Dazu wird das gesamte Aerosol zuerst bei bis zu 140 °C erhitzt und anschließend wieder je nach Lösungsmittelzusammensetzung bei -5 bis 2 °C abgekühlt.

Mit dieser Methodik erreicht man im ersten Schritt eine Aufkonzentrierung des Analyten im Tröpfchen durch teilweises Verdampfen des Lösungsmittels. Im zweiten Schritt durchläuft das zuvor erhitzte Aerosol eine Kühlstrecke, auf der das verdampfte Lösungsmittel wieder auskondensiert und aus dem System entfernt wird. Das so getrocknete Aerosol wird ins Plasma weitergeleitet oder durch Membrandesolvatisierung von weiterem Lösungsmittel befreit. Abb. 2.17 zeigt das Schema einer sogenannten Aerosoltrocknungseinheit.

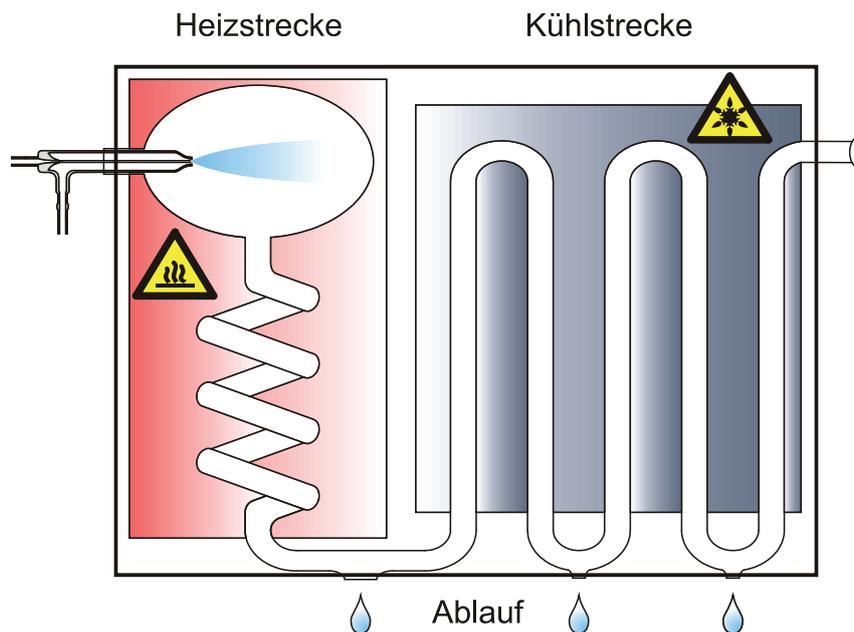


Abb. 2.17 Schema einer Aerosoltrocknungseinheit (Vortrocknung des Aerosols).

Mit vorgetrockneten Aerosolen können Signalintensitäten erreicht werden, die bis zu einem Faktor 10 höher liegen als die Intensitäten, die mit feuchten Aerosolen erreicht werden können. Ein Nebeneffekt der Vortrocknung ist die Verringerung der erzielten Oxidraten um etwa den Faktor 4.

2.4.4 Kopplungen von chromatographischen Systemen mit der ICP-MS

Chromatographische und elektroforetische Systeme stellen im eigentlichen Sinn des Wortes keine Probeneintragstechniken dar. Dennoch erlangten sie, als der ICP-MS vorgeschaltete Trenntechniken, im Zuge der Verbreiterung der Speziationsanalytik in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung. Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit bei der elementselektiven Detektion sowie ihrer Möglichkeit, transiente Signale zu verarbeiten, bietet sich die ICP-MS besonders gut für die Kopplung von Trenntechniken an^[110, 111].

Die verschiedenen Trenntechniken sind mittlerweile in der Analytischen Chemie weit verbreitet und ausführlich in der Literatur beschrieben. An dieser Stelle

seien jedoch kurz die für diese Arbeit relevanten Verfahren in ihrer Kopplung mit der ICP-MS dargestellt.

Kopplung der Gaschromatographie (GC) an die ICP-MS

Grundlage aller chromatographischen Systeme ist die Trennung der einzelnen chemischen Verbindungen aufgrund der Einstellung einer Vielzahl an Verteilungsgleichgewichten zwischen einer stationären und einer mobilen Phase^[112]. In der Gaschromatographie (GC, *gas chromatography*) dient als mobile Phase zumeist ein inertes Gas, im Regelfall Wasserstoff, Helium oder Stickstoff. Die stationäre Phase besteht in der Regel aus einem Polysiloxan-Film, der auf die Innenseite einer Quarzglaskapillare aufgebracht wird. Der Polysiloxan-Film kann dabei in seiner Zusammensetzung und Schichtdicke variieren, ebenso wie der Durchmesser der Kapillare. Um eine hohe Trennleistung zu erzielen, besitzen die in der Gaschromatographie verwendeten Kapillaren eine durchschnittliche Länge von 30 Metern. Da bei der GC die Proben direkt in einen beheizten Injektor gespritzt und mit Hilfe des Trägergasflusses auf die Säule gebracht werden, und da die Trennung über Verteilungsgleichgewichte der zu trennenden Substanzen zwischen Gas und quasi-flüssiger stationärer Phase erfolgt, können nur ausreichend flüchtige Verbindungen mittels dieser Technik analysiert werden^[113].

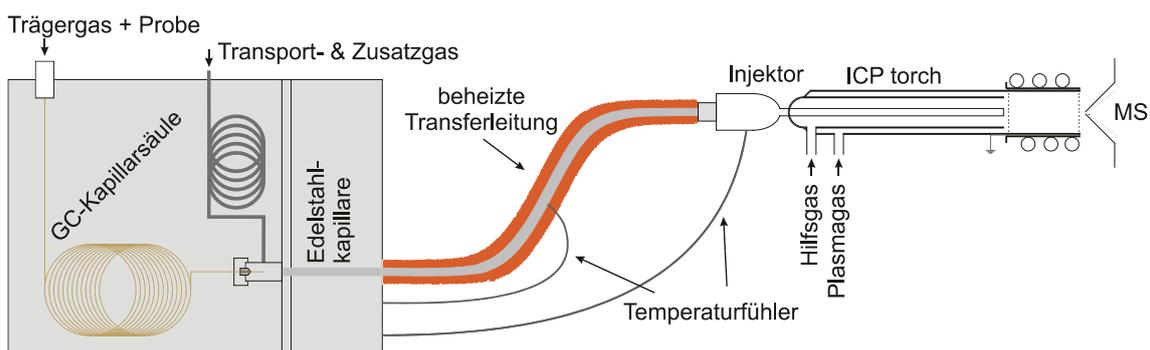


Abb. 2.18 Schematischer Aufbau einer Kopplung zwischen GC und ICP-MS.

Bei der GC-ICP-MS ist es möglich, die GC-Kapillare direkt über eine beheizte Transferleitung mit dem Plasma zu verbinden (vgl. Abb. 2.18). Dabei wird das Endstück, der Injektor, direkt in die Fackel eingeführt und mit dieser verbunden.

Praktisch ist so ein 100 %iger Probeneintrag der GC-Eluenten möglich. Nachdem anfangs die GC-Kapillare durch die gesamte Transferleitung bis ans Plasma geschoben wurde, geht man heute dazu über, die Kapillare nur noch bis zum Übergang zwischen GC und Transferleitung zu schieben. Von dieser Stelle an werden die Analyten durch das hier zugeführte Plasmagas mittransportiert. Durch den im Vergleich zur mobilen Phase sehr viel schnelleren Plasmagasstrom und die Verwendung von passivierten Edelmetallkapillaren innerhalb der Transferleitung treten keine signifikanten Peakverbreiterungen auf.

Zur weiteren Signalverbesserung können dem Plasmagas unterschiedliche Zusatzgase zugesetzt werden. So hilft beispielsweise die Zugabe von Xenon während der Parametereinstellung zu Beginn der Messungen, die optimale Position für die ICP-Fackel zu finden. Eine Zugabe von bis zu 5 vol-% Helium zum Zerstäubergasstrom erhöht die Signalintensität, und die Zufuhr von Sauerstoff hilft bei der Oxidation von organischen Lösungsmittelbestandteilen^[114].

Kopplung der Flüssigchromatographie (LC) an die ICP-MS

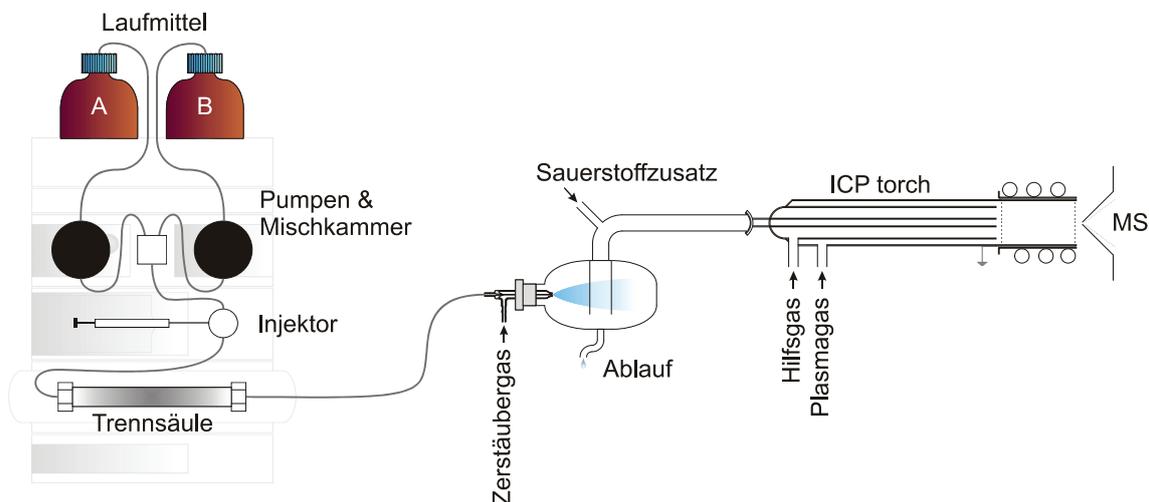


Abb. 2.19 Schematischer Aufbau einer Kopplung zwischen LC und ICP-MS.

Ebenso wie bei der Gaschromatographie besteht das Trennprinzip bei der Flüssigchromatographie (LC, *liquid chromatography*) in der Einstellung einer

Vielzahl an Verteilungsgleichgewichten zwischen der stationären und der mobilen Phase^[112]. Die Probe kann bei der LC direkt über eine Probenschleife in das Laufmittel der mobilen Phase eingetragen werden. Um die verschiedenen Probenmatrices und Analyten zu bewältigen, bedarf es unterschiedlicher Trennbedingungen, Laufmittelzusammensetzungen und stationärer Phasen.

Die Analyten, die getrennt voneinander von der Säule eluieren, können durch konventionelle LC-Detektoren (z.B. UV/Vis-Detektoren) oder Kopplung an die ICP-MS detektiert werden^[115]. Der Anschluss der LC an die ICP-MS gestaltet sich dabei weniger aufwendig, im Vergleich zur GC-Kopplung. Der Ausgang der chromatographischen Säule kann mittels LC-Kapillare direkt an das Zerstäubungssystem des ICP-MS angeschlossen werden. Durch die im Regelfall recht hohen LC-Flussraten muss eine geeignete Anpassung des Zerstäubers erfolgen. Beim Einsatz von nano- oder Kapillar-LC müssen spezielle Zerstäuber verwendet werden, die mit den entsprechend geringeren Flussraten ein stabiles Aerosol erzeugen können^[116, 117].

Durch den Einsatz von organischen Laufmitteln und den Elutionsgradienten, die oftmals in der Flüssigchromatographie verwendet werden, kommt es zu einigen Schwierigkeiten auf Seiten der ICP-MS. So müssen hohe Salzfrachten und der Eintrag von organischem Lösungsmittel mit Vorsicht gehandhabt werden^[118]. Da im ICP keine oxidierenden Bedingungen vorliegen, wird der im Laufmittel enthaltene Kohlenstoff zu Graphit reduziert. Einer Ablagerung dieses Graphits auf Sampler sowie ggf. Skimmer und Ionenlinsen und einem damit verbundenen Signalabfall oder einer Verstopfung der Blenden kann mit der Zugabe von Sauerstoff entgegengewirkt werden. Der Sauerstoff bewirkt eine Oxidation des enthaltenen Kohlenstoffs zu CO und CO₂. Im selben Zusammenhang ist es wichtig, Platinsampler und -skimmer zu verwenden, da durch die Zugabe von Sauerstoff andere, sehr korrosive Plasmabedingungen geschaffen werden, die Sampler und Skimmer zerstören würden. Bei der Verwendung von Nickelsamplern und -skimmern kann es zudem zu einer Bildung von toxischen Nickelcarbonylen kommen. Da die Zugabe von

Sauerstoff sehr stark die Induktivität des Plasmas beeinflusst, ist die Verwendung einer Fackel mit einem geringeren Injektordurchmesser erforderlich. Durch die damit verbundene Verkleinerung des analytischen Kanals und die kürzere Interaktion mit dem Plasma stabilisiert sich die Plasmaentladung.

2.5 Interferenzen in der ICP-Massenspektrometrie

2.5.1 Spektrale Interferenzen

Spektrale Überlagerungen sind die am häufigsten zu beobachtenden Interferenzen in der ICP-MS. Der meist beobachtete Typus ist die polyatomare oder molekulare Spektralinterferenz, welche durch zwei oder mehr Atome verursacht wird. Für diese Art der Interferenz gibt es eine große Bandbreite an Einflussfaktoren. In diesem Zusammenhang werden häufig das Plasma- und Zerstäubergas, Matrixkomponenten im Lösungsmittel oder in der Probe, andere Analyten, sowie eintretende Umgebungsluft (speziell Stickstoff und Sauerstoff) genannt^[119, 120]. So ist beispielsweise die Analyse von Arsen mit einigen Herausforderungen versehen. Arsen, dessen einziges Isotop die Masse 75 besitzt, wird durch die Anwesenheit von $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ gestört. Weitere Beispiele sind Tab. 2.2 zu entnehmen.

Tab. 2.2 Häufig auftretende polyatomare Interferenzen

Element	Interferenz	Element	Interferenz
$^{28}\text{Si}^+$	$^{14}\text{N}_2^+$	$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
$^{31}\text{P}^+$	$^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$	$^{63}\text{Cu}^+$	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$
$^{32}\text{S}^+$	$^{16}\text{O}_2^+$	$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$
$^{52}\text{Cr}^+$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	$^{80}\text{Se}^+$	$^{40}\text{Ar}_2^+$

Ein anderer Typus von spektraler Interferenz ist die Bildung von Verbindungen aus ^1H , ^{16}O oder $^{16}\text{O}^1\text{H}$ mit um 1, 16 oder um 17 erhöhten Elementmassen. Diese Interferenzen kommen hauptsächlich in kälteren Plasmen vor. Verbunden mit den oxidbasierten spektralen Überlagerungen sind die Überlagerungen durch doppeltgeladene Spezies. Ebenso wie die Oxide kann auch die Konzentration der doppeltgeladenen Spezies durch Feinabstimmung von Zerstäubergasfluss, Hochfrequenzspannung und Probennahmeposition im Plasma minimiert werden. Außerdem sind bei Sekundärentladungen hohe Oxidraten und Konzentrationen an doppeltgeladene Ionen möglich^[54].

Der letzte Typus an spektraler Interferenz sind die isobaren Interferenzen. Zu dieser Art an Interferenz kommt es, wenn verschiedene Elemente in der Probe oder dem Plasma die gleiche Masse besitzen. Ein Beispiel ist die Bestimmung von Vanadium (natürliche Isotope: ^{50}V und ^{51}V). Zwar ist ^{51}V das mit 99,75 % am häufigsten vertretene Isotop, da sich aber in Anwesenheit von Chlor schnell $^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^+$ bildet, ist ^{50}V mit 0,25 % das einzig praktikabel messbare Isotop. Die Masse 50 stimmt allerdings wiederum mit zwei Isotopen von Titan und Chrom überein, die mit 5,4 % respektive 4,3 % stärker vertreten sind als Vanadium. Eine Bestimmung von Vanadium neben Titan und Chrom ist demnach nicht ohne weitere Korrekturen möglich.

2.5.2 Physikalische Interferenzen

Oft wird beobachtet, dass das Ausmaß der Signalabschwächung zu niedrigeren Massen hin steigt^[121]. Es wird angenommen, dass nur ein schwacher Ionen transfer in die Ionenoptik aufgrund von matrixinduzierten Raumladungseffekten stattfindet^[122]. Hierdurch wird der Ionenstrahl defokussiert, und die Matrixelemente mit ihren relativ hohen Massen dominieren den Ionenstrahl. Die leichteren Elemente werden stärker beeinflusst.

Eine Unterart der physikalischen Interferenzen sind matrixabhängige Interferenzen. Matrixabhängige Interferenzen wirken sich als Unterdrückung

des Signals aus. Es gilt zwei Arten von matrixabhängigen Interferenzen zu unterscheiden. Die erste und am einfachsten zu beschreibende wird Probentransporteffekt genannt und ist die physikalische Unterdrückung des Signals durch Matrixkomponenten. So hat die Viskosität der Probenlösung einen großen Einfluss auf die Zerstäubungseffizienz und den Aerosoltransportprozess. Bei Eintrag von organischen Matrices werden die Interferenzen gewöhnlich durch den Viskositätsunterschied der zerstäubten Lösungen verursacht.

Eine weitere matrixabhängige Interferenz basiert auf unterschiedlichen Ionisationstemperaturen während der Plasmaentladung. Diese sind beispielsweise bei unterschiedlichem Säureeintrag in ein kaltes Plasma zu beobachten, wobei sich höhere Säurekonzentrationen mit einem niedrigeren Signal bemerkbar machen^[123].

2.5.3 Modelle zur Minimierung von Interferenzeffekten

Die oben erwähnten Interferenzen sind aufgrund ihres großen Einfluss auf die analytische Leistungsfähigkeit nicht erwünscht, weshalb versucht wird sie zu einem möglichst großen Teil zu minimieren. Durch das gemeinsames Auftreten der Interferenzen gestaltet sich eine Minimierung der Effekte oftmals als schwierig. Bis zum heutigen Zeitpunkt ist noch kein universelles System zur gleichzeitigen Beseitigung aller Interferenzen entwickelt worden. Jedoch hat sich bei einer Reihe von Methoden gezeigt, dass sie bei vielen Applikationen zu guten analytischen Ergebnissen führen^[124].

- Störende Matrixbestandteile oder die Analyten lassen sich zum Beispiel abtrennen. Als sehr effektiv erwies sich hierbei die Anwendung eines Ionenaustauschers zur Abtrennung von Chlorid und Sulfat aus der Probe.
- Für Hydridbildner wie Arsen kann ein Verfahren eingesetzt werden, bei dem der Analyt selektiv in die Gasphase überführt und von der Matrix separiert wird. Dieses „Hydrid-Verfahren“ wird seit langem in der Atomabsorptionsspektroskopie verwendet.

- Trocknet man das Aerosol beim Probeneintrag, wird der Sauerstoffanteil im Plasma verringert und die Energieübertragung zur Vermeidung von polyatomaren Interferenzen verbessert.
- Isobare Interferenzen lassen sich nicht direkt vermeiden. Hier bietet sich aufgrund der bekannten natürlichen Häufigkeiten eine rechnerische Methode zur Korrektur der Analyseergebnisse an. Mathematische Korrekturmodelle werden ebenfalls für Molekülinterferenzen vorgeschlagen.
- Eine weitere Möglichkeit zur Umgehung spektraler Interferenzen sind hochaufgelöste massenspektrometrische Methoden. Sie nutzen zur Unterscheidung der Atome bzw. Interferenzen ihre unterschiedlichen Kernzusammensetzungen. Bei einem Auflösungsvermögen von 10.000 ist eine Trennung vieler Isotopensignale möglich. Nutzt man die Massenkanäle eines Quadrupolmassenspektrometers geschickt aus, kann auch hier eine Auflösung nicht ganzzahliger m/z-Verhältnisse erfolgen.

Eine der in den letzten Jahren immer häufiger verwendeten Methode zur Minimierung oder Beseitigung von spektralen Interferenzen ist die im Folgenden beschriebene Kollisions- bzw. Reaktionszellentechnologie.

Kollision-/Reaktionszelle

Die Kollisions- bzw. Reaktionszelle wurde Mitte der 1990er Jahre entwickelt und basiert auf der Hexapol-Technologie^[125]. Ursprünglich für den Einsatz in der organischen Massenspektrometrie zur Erzeugung von Fragmentionen^[126] entwickelt, wurde sie in der ICP-MS als Möglichkeit gesehen, argonbasierte spektrale Interferenzen zu kompensieren.

Im ICP-MS ist die Kollisions-/Reaktionszelle vor dem Massenseparator angeordnet. In die Zelle, die aus einem Multipol (Quadrupol, Hexapol oder Oktopol) besteht, wird ein Kollisions- bzw. Reaktionsgas geleitet. Das am Multipol anliegende Hochfrequenzfeld sorgt für eine Fokussierung der Ionen. Die dadurch gebündelten Ionen treffen dann auf die Moleküle des Kollisions-/Reaktionsgases. In verschiedenen Ion-Molekül Kollisions- und Reaktionsmechanismen werden die polyatomaren Interferenzen wie $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ oder $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$

in harmlose, nicht mehr störende Spezies umgewandelt. Es besteht außerdem die Möglichkeit, dass der Analyt zu einem anderen Ion reagiert und mit einer anderen Masse eventuell besser detektiert werden kann, als ohne diese Reaktion. Ein Beispiel dafür ist Schwefel und der Betrieb der Reaktionszelle mit Sauerstoff. Das Hauptisotop von Schwefel mit einer Masse von 32 amu wird in der ICP-MS sehr stark durch $^{16}\text{O}_2^+$ gestört. Ein Ausweichen auf das Nebenisotop 34 amu ist aufgrund eines Isotopenanteils von 4,21 % nicht immer praktikabel. Ein Betrieb der Reaktionszelle mit Sauerstoff bewirkt eine Reaktion des Schwefels zu $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$, welches ohne störende Interferenz auf einem m/z-Verhältnis von 48 detektiert werden kann^[127].

Durch die stattfindenden Reaktionen und Kollisionen können andere Störionen gebildet werden. Diese Störionen müssen zusätzlich aus dem System entfernt werden. Zur Aussonderung der unerwünschten Ionen werden zwei Techniken verwendet. Zum Einen die Diskriminierung nach der kinetischen Energie und zum Anderen die Diskriminierung nach der Masse. Die beiden Techniken unterscheiden sich in der Wahl des verwendeten Multipols sowie dem Mechanismus zur Aussonderung der Interferenz.

Bei der Unterscheidung nach der kinetischen Energie werden als Zellen Hexapole und Oktopole mit einem inerten Gas wie Helium oder Xenon eingesetzt. Die Kollisionszellenvorspannung wird hierbei etwas weniger positiv als die Massenfiltervorspannung eingestellt. Der sich nach der Kollision mit dem inerten Gas ergebende Energiewert für die Ionen ist dann gleich oder geringer der Energie der Zellvorspannung. Hierdurch werden die Ionen gestoppt und gelangen nicht in den Massenanalysator.

Bei der Massendiskriminierung werden Quadrupole mit reaktiven Gasen wie Ammoniak, Wasserstoff oder Methan verwendet. Da Multipole höherer Ordnung in ihren Haltbarkeitsgrenzen nicht genau definiert werden können, finden sie aufgrund des Einsatzes reaktiver Gase in dieser Technik keine Verwendung. Eine Entwicklung, die diese Technologie nutzt, ist die von TANNER und BARANOV entwickelte dynamische Reaktionszelle (DRC, *dynamic reaction cell*)^[128], ^[129]. Innerhalb dieser Zelle reagiert das Reaktionsgas mit den Störionen, wobei diese

in neutrale Spezies umgewandelt werden. Damit es zur Reaktion kommt, sollte das erste Ionisationspotential des Störions größer sein, als das des Reaktionsgases. Anlytionen, deren Ionisationspotential unter dem des Reaktionsgases liegt, reagieren nicht und werden in den Massenanalysator weitertransportiert ^[129].

2.6 Speziationsanalytik

2.6.1 Allgemeines

Im Bereich der analytischen Chemie besteht in den letzten Jahren ein stetig wachsendes Interesse an der Speziation von Elementen in verschiedensten Proben. Dies beruht auf den stark unterschiedlichen Eigenschaften der Elemente in ihren unterschiedlichen Erscheinungs- und Verbindungsformen. Die Kenntnis der Speziation verschiedener Elemente nicht mehr nur bei akademischen Fragestellungen in den Bereichen der Lebenswissenschaften, der Toxikologie sowie der Lebensmittelchemie und der Umweltchemie^[110, 130] von wachsender Bedeutung. Auch in industriellen Prozessen und Produkten steigt das Interesse an der Elementspeziation. Im Wesentlichen ist in den industriellen Bereichen die genaueste Kenntnis der Spuren- und Ultraspurenbestandteile der am Produktionsprozess beteiligten chemischen Spezies von Bedeutung. Daraus ergibt sich ein zunehmender Bedarf an neuen leistungsstarken Methoden zur Speziesanalytik.

Der vergleichsweise aufwändigen Speziationsanalytik stehen mittlerweile eine ganze Reihe verschiedener analytischer Methoden zur Verfügung. Ein Großteil dieser Methoden basiert auf der Kopplung einer chromatographischen oder anderen Trennmethode mit einem elementselektiven, oft spektrometrischen Detektionsverfahren. Mit diesem Detektionsverfahren können die verschiedenen Verbindungen eines Elementes nach erfolgter Trennung qualitativ und quantitativ erfasst werden. Ein entscheidendes Detektormerkmal

ist eine besonders gute Nachweisstärke, da die Konzentrationen der zu bestimmenden Spezies eines Elementes im Regelfall sehr niedrig sind. Aufgrund ihrer ausgezeichneten analytischen Leistungsdaten hat sich in diesem Zusammenhang die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) als besonders leistungsstark erwiesen. Die ICP-MS ist sowohl elementselektiv als auch robust und hochempfindlich^[87]. Die in der Speziationsanalytik am häufigsten angewendeten Kopplungen sind die GC-ICP-MS^[131] und die LC-ICP-MS^[115, 132, 133]. Zunehmend mehr Anwendung findet auch die CE-ICP-MS^[134, 135] und IC-ICP-MS^[136-138] sowie die Gelelektrophorese mit Laser-Ablations-ICP-MS^[139, 140].

Großes Verbesserungspotential zeigt die ICP-MS bei der Detektion von Nichtmetallen und Metallen im niedrigen Massenbereich. Als die zwei wesentlichen Gründe hierfür sind die relativ schlechte Ionisierungseffizienz des Ar-Plasmas für die Elemente mit hohem Ionisierungspotential sowie der relativ hohe, durch Interferenzen erzeugte Signaluntergrund auf zahlreichen m/z-Verhältnissen zu nennen. Viele für die Speziationsanalytik interessante Elemente (⁵²Cr, ⁵⁶Fe, ⁷⁵As, ⁸⁰Se), aber auch die für die Lebenswissenschaften essentiellen Elemente ³¹P und ³²S liegen in diesem Massenbereich (vgl. Kapitel 2.5). Um diese Elemente trotzdem analytisch für die ICP zugänglich zu machen wurde dieser Schwäche mit aufwändigen und kostenintensiven Maßnahmen wie der hochauflösenden Massenspektrometrie mit Sektorfeldgeräten begegnet. Weiteres Verbesserungspotential zeigt die ICP bei der Gestaltung der Ionisierungsquelle. Der hohe Argonverbrauch während des Betriebes des Plasmas von 15 - 20 L min⁻¹ ist unter den heutigen ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten kaum noch zu vertreten. Dies wird insbesondere bei Betrachtung des Ar-Verbrauches für eine einzelne Analyse einer Kopplung aus GC-ICP-MS sichtbar. Für eine typische gaschromatographische Trennung von 15 min werden dabei über 250 L an Argon verbraucht.

Die Kombination eines geschlossenen, gasflussreduzierten Plasmas verspricht hier wesentliche Vorteile, die zu einer Verbesserung der ICP-MS als Detektor für Speziationsanwendungen führen könnten.

2.6.2 Beispiel Quecksilber

Quecksilber ist ein Element, das für die Toxizität seiner verschiedenen Spezies sehr bekannt ist^[141, 142]. Die Hauptquelle des in der Umwelt vorkommenden Quecksilbers ist geologischer Natur. Durch vulkanische Aktivitäten werden die größten Mengen an Quecksilber in der Atmosphäre verbreitet^[143-148]. Neben der Natur trägt innerhalb der letzten 60 Jahre auch der Industrialisierungsprozess in einem sehr starken Maße an der Verbreitung von Schwermetallen, darunter auch Quecksilber, in der Umwelt bei. Für die Humantoxikologie ist insbesondere das Methylquecksilber-Kation (MeHg^+) von großem Interesse^[149]. Methylquecksilber wird einerseits durch anthropogene Aktivitäten in die Umgebung freigesetzt, aber andererseits auch durch biotische und abiotische Methylierung von anorganischem Quecksilber in Sedimenten produziert^[150]. Methylquecksilber akkumuliert sich entlang der marinen Nahrungskette^[151]. Auffällige Messwerte für Methylquecksilber veranlassten die amerikanische Bundesbehörde zur Überwachung von Nahrungs- und Arzneimitteln (U.S. Food and Drug Administration (FDA)) zur Einführung eines Warnwertes von $1 \mu\text{g g}^{-1}$ Methylquecksilber in Fischfleisch. Die Environmental Protection Agency (U.S. EPA) hat daraufhin für schwangere Frauen offiziell die Empfehlung ausgesprochen, bestimmte Raubfische wie Hai, Schwertfisch, Makrele und Barsch nicht mehr zu verzehren, weil deren Methylquecksilbergehalt aufgrund von Akkumulierungseffekten naturgemäß besonders hoch ist^[152].

Typischerweise wird nach einem geeigneten Derivatisierungsschritt (z.B. eine Ethylierung mittels Natriumtetraethylborat) die Gaschromatographie für die Trennung der quecksilberhaltigen Komponenten in biologischen Proben benutzt. Durch die hohe Flüchtigkeit der entstehenden Organoquecksilberverbindungen sowie ihre Stabilität bietet sich die Gaschromatographie an,

während auch wegen des häufig sehr hohen Fettanteiles in der Matrix (z.B. Fischproben) eine Analyse mittels Flüssigchromatographie sehr schwierig ist. Darüber hinaus ist eine Kopplung aus GC und ICP-MS, speziell bei Verwendung von trockenen Plasmen, eine hochspezifische und hochsensitive Technik mit nur sehr geringfügigen Matrixeffekten.

Kapitel 3

Alternative Anregungs- und Ionisationsquellen für die induktiv gekoppelte Plasma-Spektrometrie: Stand der Technik

3.1 Einleitung

Die stetige Weiterentwicklung der ICP-MS seit ihrer Einführung Anfang der 1980er Jahre hat diese Technik bis zum heutigen Datum zu einer der leistungsstärksten, flexibelsten und robustesten Analysenmethoden der Atomspektrometrie gemacht. Neben ihren exzellenten analytischen Leistungsdaten besitzt die ICP-Technologie jedoch einen sehr hohen Argonverbrauch von bis zu 20 L min^{-1} .

Sowohl für die ICP-MS, als auch für die ICP-OES gab es bisher einige Ansätze, um diesen hohen Argonverbrauch der Anregungs- bzw. Ionenquelle zu minimieren^[153, 154]. Die bis 1991 am erfolgversprechendsten Ansätze der Größenreduzierung, der Erhöhung des Wirkungsgrades, der Wasser- und Luftkühlung der Fackeln sowie der Bau von Keramikfackeln werden in den erwähnten Reviews beschrieben. Das nachfolgende Kapitel soll einen aktuellen Überblick über die seit 1991 entwickelten induktiv gekoppelten Plasmaquellen geben. Dabei wird sich auf offene für die ICP-MS zugängliche Plasmaquellen beschränkt.

Die Alternativen der Miniaturisierung^[155-161] oder der Betrieb des ICPs bei verringertem Druck werden nicht explizit besprochen. Erste Ergebnisse vom Betrieb des ICPs bei verringertem Druck werden jedoch von EVANS^[162] und KAWAGUCHI^[163, 164] beschrieben. Dabei findet die Ionenquelle Anwendung als

elementselektiver Detektor in der Kopplung mit der Gaschromatographie^[165, 166]. Für weiterführende Information sein auf die angegebene Literatur verwiesen.

3.2 Alternative Fackelgeometrien

3.2.1 Wassergekühlte Fackeln

Bei der konventionellen ICP-Fackel (vgl. Abb. 3.1) wird der Hauptanteil an Argon ($10 - 18 \text{ L min}^{-1}$) für den äußeren Plasmagasfluss zur Kühlung der Fackelwandung benötigt. Er trägt nur einen kleinen Betrag zur Unterhaltung des Plasmas bei. Aus diesem Grund kann er deutlich reduziert werden, wenn die Kühlfunktion auf ein externes Kühlmedium übertragen wird.

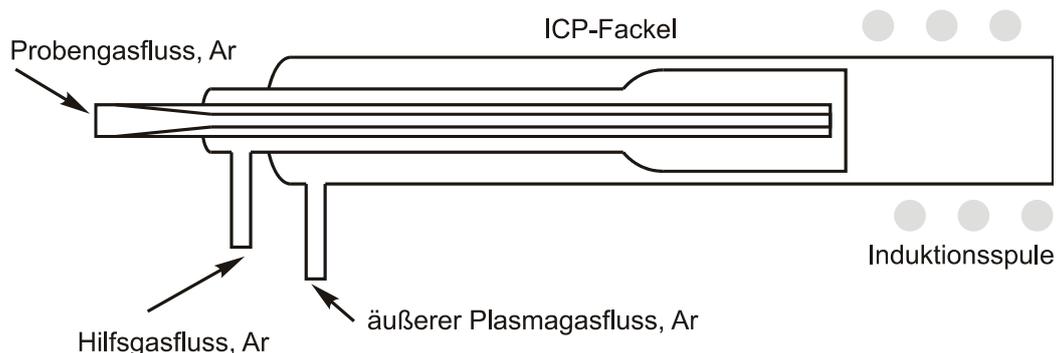


Abb. 3.1 Konventionelle ICP-Fackel mit $12 - 20 \text{ L min}^{-1}$ Gesamtargonverbrauch (äußerer Durchmesser: 20 mm)

Mehrere Arbeitsgruppen haben sich bisher mit der Entwicklung von wassergekühlten ICP-Fackeln beschäftigt^[167-175]. BRITSKE erwähnte 1976 erstmals eine wassergekühlte Fackel^[167], die mit einer Leistung von 4 kW und einer Frequenz von 40 MHz betrieben wurde. Der Argonverbrauch dieser Fackel lag bei 4 L min^{-1} . Durch ihren Innendurchmesser von 40 mm konnte sie jedoch nicht mit den konventionellen ICP-Induktionsspulen betrieben werden. Eine Fackel mit wesentlich kleinerem Innendurchmesser (18 mm) wurde von KORNBLUM *et al.* bei 0,7 kW HF Leistung und einem Argonverbrauch von

1 - 2 L min⁻¹ betrieben^[174]. Durch die Wasserschicht zwischen Induktionsspule und Fackel kam es allerdings zu einer ineffizienten Einkopplung der HF Leistung ins Plasma^[176]. Es wurde angenommen, dass dies der Grund für die im Vergleich zu konventionellen ICP Systemen schlechteren Nachweisgrenzen war.

Obwohl Wasser ein sehr effektives Kühlmedium ist, bedeutet diese Eigenschaft nicht gleichzeitig einen Vorteil bei der externen Kühlung von ICP-Fackeln. Das Wasser der externen Wasserkühlung fungiert aufgrund der hohen spezifischen Wärmekapazität von Wasser (4,18 J g⁻¹ K⁻¹) und dem hohen Wärmetransportkoeffizienten von Quarz auf Wasser (10⁴ W m⁻² K⁻¹) als ein Kühlkörper. RIPSON beobachtete das 80 % der HF Leistung, anstatt ins Plasma, in das die Fackel umgebende Wasser eingekoppelt wurde und nur 20 % der HF Leistung zur Atomisierung und Ionisierung zur Verfügung stand^[177]. Ein weiteres Indiz dafür, dass ein Großteil der HF Leistung in das Kühlmedium eingekoppelt wird, sind die von KAWAGUSHI *et al.* beobachteten Gasblasen innerhalb der Wasserschicht. Sie führen zu lokaler Überhitzung, Entglasung und Zerstörung der Fackel^[171]. Um der Blasenbildung zu entgehen wurden Ein- sowie Auslass des Kühlwassers an der Vorderseite der Fackel angebracht^[172]. Mit dem so erhaltenen Fackeldesign konnten Nachweisgrenzen bestimmt werden, die in derselben Größenordnung mit denen der konventionellen Fackel lagen.

In den vergangenen Jahren wurde nur über einige wenige wassergekühlte Fackeln berichtet. Auf der Grundlage ihrer zuvor publizierten Fackelgeometrien^[172, 173] entwickelten TANAKA *et al.* eine elektrostatisch abgeschirmte, wassergekühlte Fackel für die ICP-MS^[178]. Bei dieser Arbeit wurde das Plasma mit einer HF Leistung von 1,3 kW und einem Gesamtargonverbrauch von 7,3 L min⁻¹ betrieben. Angaben zu den Nachweisgrenzen fehlen jedoch.

Zuletzt berichten DUDNIKOV *et al.* von fünf sich in der Geometrie unterscheidenden wassergekühlten Fackeln^[179]. Hierbei werden allerdings nur die Dimensionen der Wasserkühlung (Außendurchmesser: 27 mm) in der Publikation angegeben. Ein stabiler Plasmabetrieb wird hier bei einer HF

Leistung von 0,8 - 1,4 kW, einem Gesamtargonverbrauch von 4 - 5 L min⁻¹ und einem Kühlwasserfluss von 0,5 - 1 L min⁻¹ erreicht. Das Plasma wird dabei seitlich durch ein Quarzfenster in der Fackel beobachtet (vgl. Abb. 3.2).

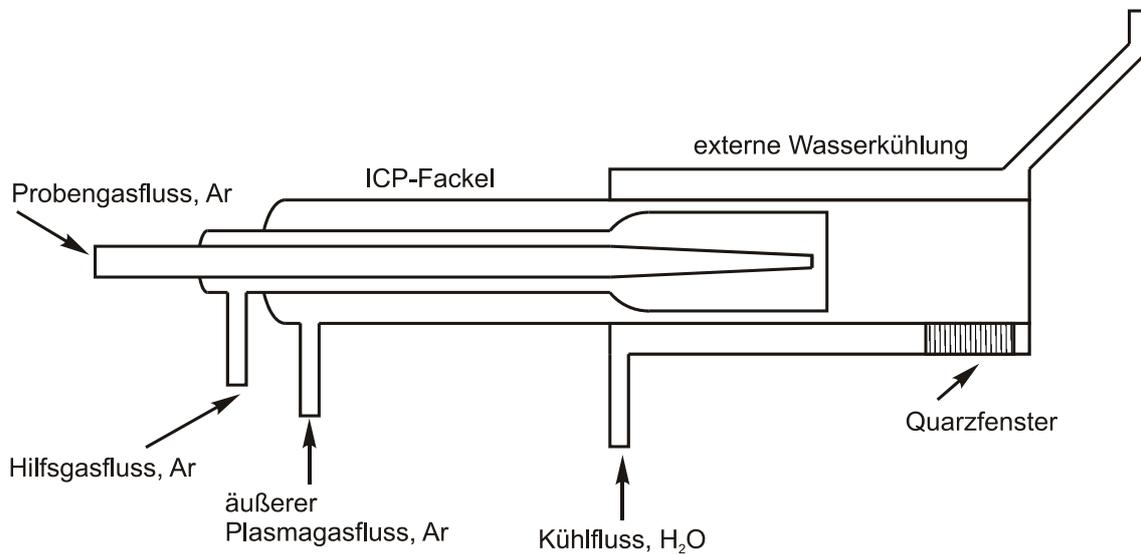


Abb. 3.2 Extern gekühlte Fackel für die ICP-OES mit einem Gesamtargonverbrauch von 4 - 5 L min⁻¹ (nach ^[179]).

3.2.2 Luftgekühlte Fackeln

Um der lokalen Überhitzung und dem Leistungsverlust der wassergekühlten Systeme zu entgehen, wurden luftgekühlte Fackeln entwickelt. Die erste luftgekühlte Fackel mit einem Innendurchmesser von 18 mm wurde mit einem Gesamtargonfluss von 0,85 L min⁻¹ bei einer HF Leistung von unter 1 kW betrieben^[176]. Ein von außen an der Fackel vorbeiströmender Luftstrom (50 L min⁻¹) kühlte dabei die Fackelwandung und verhinderte das Schmelzen der Fackel. In einer späteren Studie wird die luftgekühlte Fackel sowohl mit einer wassergekühlten als auch mit der konventionellen ICP-Fackel verglichen^[175]. Die Nachweisgrenzen bei diesem Vergleich liegen bei der luftgekühlten Fackel um den Faktor 2,5 und bei der wassergekühlten Fackel um den Faktor 5,8 höher als bei der konventionellen ICP. Während RIPSON^[175, 176] zur Integration der Luftkühlung mit einer unkonventionellen Induktionsspulengeometrie arbeitet, entwickeln VAN DER PLAS und seine Mitarbeiter ein System

für die standardmäßige Induktionsspule^[180]. Einen Überblick über die Dimensionen und Betriebsbedingungen gibt die Literatur^[154].

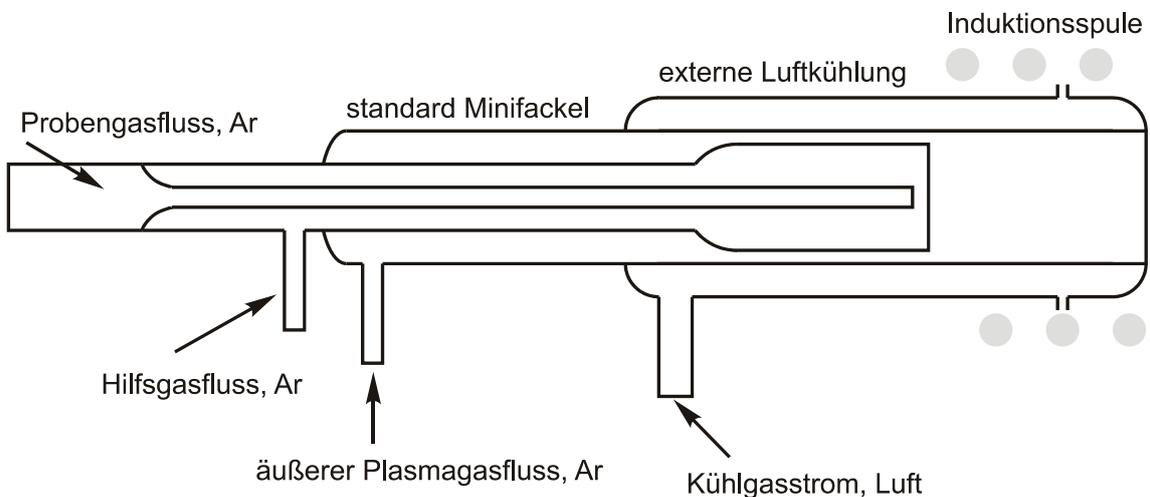


Abb. 3.3 Extern luftgekühlte Fackel für die ICP-MS mit einem Gesamtargonverbrauch von $5,8 \text{ L min}^{-1}$ (nach ^[181])

Hauptsächlich wurden die extern gekühlten Fackeln für den Betrieb in einem ICP-OES System entwickelt. Für die ICP-MS gibt es hingegen nur wenig beschriebene Lösungsansätze^[173, 178]. Unter Anderem berichtet HOUK^[181] von einem luftgekühlten Aufsatz für eine miniaturisierte FASSEL-Fackel (vgl. Abb. 3.3). Hierbei wird die Fackel mit einem Pressluftstrom von 70 L min^{-1} gekühlt. Um den Lufteintrag in das Plasma zu minimieren, wird der Luftstrom tangential in den Aufsatz ein- und seitlich wieder ausgeleitet. Ein Betrieb der Fackel war bei einer Frequenz von 27 MHz mit einer HF Leistung von 0,85 kW und einem Gesamtargonverbrauch von $5,8 \text{ L min}^{-1}$ möglich. HOUK beobachtet ebenfalls die bereits bei anderen Systemen beschriebenen Sekundärentladungen zwischen Plasma und MS-Interface. Bei der Betrachtung der analytischen Leistungsfähigkeit wird bei trockenen Aerosolen für neun Elemente eine nur um 20 % niedrigere Empfindlichkeit erreicht. Matrixeffekte werden durch den Einfluss von Natrium in einem Konzentrationsbereich von $0,01 - 1000 \text{ mg L}^{-1}$ auf drei Analyten (^{59}Co , ^{115}In , ^{205}Tl) untersucht. Im Vergleich zur konventionellen ICP-MS sind die dabei beobachteten Signaldepressionen für ^{59}Co ähnlich und für ^{115}In und ^{205}Tl schwächer.

Mit der Entwicklung eines Niedriggasfluss-ICP für die ICP-OES, das von außen mittels Pressluft gekühlt wird, gelang es KLOSTERMEIER erstmals eine induktiv gekoppelte Plasmaanregungsquelle mit einem signifikant reduzierten Argonverbrauch unterhalb von 1 L min^{-1} zu betreiben^[182]. Die blasenähnliche, von außen mittels Pressluft gekühlte Quelle wird dabei mit einer HF Leistung von 1,1 kW betrieben. Der Gesamtargonverbrauch von $0,6 \text{ L min}^{-1}$ konnte ohne Probeneintrag sogar bis auf $0,05 \text{ L min}^{-1}$ reduziert werden. Im Gegensatz zu den konventionellen Fackeln der ICP besteht die von KLOSTERMEIER entwickelte Fackel nur aus einer Quarzröhre, in die eine Aluminiumoxid-Kapillare für den Aerosoltransport eingebracht wird. Die notwendige Pressluftkühlung wurde in das Halterungssystem integriert und mit einem Volumenstrom von 40 L min^{-1} betrieben. Diese Quelle wurde mittlerweile eingehend auf ihre Anregungseigenschaften und ihre Leistungsfähigkeit untersucht^[183-185]. ENGELHARD kann dabei zeigen, dass die Plasmatemperaturen der Niedrigflussfackel ähnlich denen der konventionellen Fackel sind^[183]. Zusätzlich wurde das Verhalten der Temperaturen der Niedrigflussfackel bei Einkopplung unterschiedlicher HF Leistungen (0,9 - 1,2 kW) beobachtet^[183]. Ein Problem dieser extern gekühlten ICP-Fackel ist die inhomogene Verteilung des Kühlgasstromes^[184]. Da die Kühlung nur von hinten aus der Fackelhalterung erfolgt, kommt es an der Vorderseite zu einer starken Erhitzung der Fackel. Die sich stark unterscheidenden Oberflächentemperaturen der Rück- und Vorderseite führen zu einer verringerten Langzeitstabilität der Fackel^[184]. Trotz dieses Nachteiles erreicht die Niedrigflussfackel ähnlich gute Kenndaten wie ein konventionelles ICP-OES-System^[185, 186] und wurde für erste applikative Arbeiten eingesetzt^[187].

Das Konzept der von KLOSTERMEIER entwickelten Fackel wurde 2006 erstmals von SCHEFFER auf die Massenspektrometrie übertragen^[15]. Die Blase der Fackel hat bei einer Länge von 25 mm einen Außendurchmesser von 20 mm. Um die Interaktion mit der Kühlpressluft zu vermeiden reduziert er den Auslass der Fackel im Vergleich zur OES-Variante auf 5 mm Länge und 5 mm Außendurchmesser. Ein Schema der von Scheffer vorgestellten Fackel ist in

Abb. 3.4 dargestellt. Die Quelle wird bei einer HF Leistung von 0,65 kW und einem Gesamtargonstrom von 2 L min^{-1} betrieben. Der Kühlgasstrom beträgt wie in der OES-Variante 40 L min^{-1} . SCHEFFER erhält für seine Fackel Nachweisgrenzen, die im Durchschnitt ein bis zwei Größenordnungen schlechter sind als die mittels konventioneller ICP-MS bestimmten.

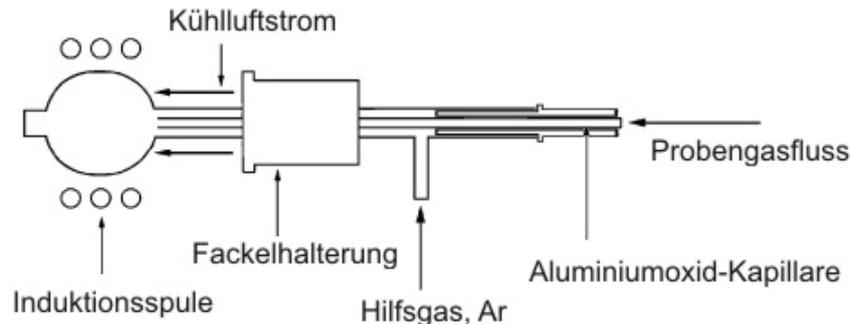


Abb. 3.4 Schema der von SCHEFFER vorgestellten Niedrigfluss-Fackel für die ICP-MS^[15].

Als ein Problem beim Betrieb der Niedrigflussfackel stellt sich die immer wieder auftretende Sekundärentladung dar. Zudem wird anhand des Untergrundspektrums festgestellt, dass zum Einen das Plasma einem von TANNER beschriebenen „cold“-Plasma ähnelt^[188] und zum Anderen Pressluft in die Fackel eindringt und zu Signaldepressionen führt^[15].

3.3 Zukünftige Herausforderungen und Möglichkeiten

Seit der Entwicklung des ICPs für die analytische Chemie wurde eine Vielzahl neuer Fackeln sowohl für die ICP-OES als auch für die ICP-MS entwickelt. Dabei wurden verschiedene Konzepte zur Reduzierung des Gesamtargonstromes entwickelt und umgesetzt. Das größte Potential liegt dabei in der Übertragung der Kühlfunktion an externe Kühlmedien (Luft, Wasser). Trotz der Einsparung von bis zu 95 % des Argonverbrauches sind die entwickelten Systeme noch nicht kommerziell verfügbar. Die in der Literatur erwähnten

Probleme der Kühleffizienz, Fackelentglasung und Sekundärentladungen steuern ihrerseits ihren Anteil dazu bei.

Obwohl eine Vielzahl an Wissenschaftlern bereits über alternative Anregungs- und Ionisationsquellen berichtet haben, bleibt ein weiterer Forschungsbedarf erhalten. Die Reduzierung des Gesamtargonverbrauches und eine damit verbundene Reduzierung der Betriebskosten eines ICPs ist und bleibt die wichtigste treibende Kraft bei der Entwicklung alternativer Quellen.

Im Falle der ICP-MS werden bei einem Niedrigflussplasma eine Reihe an polyatomaren Interferenzen erwartet. Diese Interferenzen sind zum Großteil durch Interaktion des Plasmas mit der umgebenden Luft verursacht. Durch die Schließung des Bereiches zwischen Plasma und Interface könnte hier eine deutliche Reduktion der Interferenzen stattfinden. Die Kopplung an chromatographische Systeme, bei denen ein Niedrigfluss benötigt wird (CE, GC etc.) sollte sich als technisch unproblematisch herausstellen. Pneumatische Zerstäuber, die bei geringen Flussraten ($0,2 - 0,5 \text{ L min}^{-1} \text{ Ar}$) arbeiten, sind mittlerweile kommerziell erhältlich.

Kapitel 4

Entwicklung einer neuen Ionenquelle mit geringem Argonverbrauch für die ICP-MS

4.1 Überblick

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der Weiterentwicklung der von SCHEFFER vorgestellten Niedrigflussquelle für die ICP-MS^[15]. Ein Teil dieser Weiterentwicklung besteht unter anderem in der Entwicklung eines neuen MS-Interfaces. Durch Abschluss des Plasmas gegenüber der Umgebungsluft sollen für die ICP-MS störende Interferenzen minimiert und somit ein analytischer Zugang zu den Nichtmetallen geschaffen werden.

4.2 Geräte

Für die beschriebene Entwicklung, Charakterisierung und Kopplung an chromatographische Systeme einer neuen Ionenquelle mit geringem Argonverbrauch für die ICP-MS wurde ein Agilent 7500ce ICP-MS-Gerät (Agilent Technologies Inc.; Santa Clara, Kalifornien, USA) verwendet. Es arbeitet mit einem Oktopolreaktionssystem (ORS) und einem 3-MHz-Quadrupol-Massenfilter mit einem Massenbereich von 2 - 260 amu. Die Induktionsspule des ICP wird von einem Hochfrequenz-Halbleitergenerator versorgt. Der Generator arbeitet bei 27,12 MHz und liefert eine maximale Leistung von 1,6 kW.

Für die Entwicklung, Charakterisierung und Kopplung an die Flüssigchromatographie der neu entwickelten Ionenquelle wurde, soweit nicht anders erwähnt, das ApexQ (Elemental Scientific Inc., Omaha, USA) als Probeneintragssystem verwendet. Um ein trockenes Aerosol zu erzeugen, besitzt das ApexQ eine beheizbare Zyklonkammer (120 °C / 140 °C), an welche sich eine peltiergekühlte Kondensationsstrecke (2 °C / -5 °C) anschließt.

Als Zerstäuber wurde ein PFA-MicroFlow Zerstäuber (AHF Analysetechnik AG, Tübingen, Deutschland) mit austauschbarer Ansaugkapillare verwendet. Durch den Austausch der Ansaugkapillare kann das Ansaugvolumen des Zerstäubers im Bereich von 20 - 400 $\mu\text{L min}^{-1}$ variiert werden.

Für die Kopplung der Niedrigflussquelle an die Flüssigchromatographie wurde ein 1200 series LC-System der Firma Agilent (Agilent Technologies Inc.; Santa Clara, Kalifornien, USA) verwendet. Das System ist neben Mikro-Vakuumentgasungssystem (G1379B), Kapillarpumpen (G1376A) und Autosampler (G1329A), mit einem Säulenofen (G1316A) und einem Diodenarray-Detektor (DAD) (G1315B) ausgestattet. Als chromatographische Säule wurde eine Discovery[®] BIO Wide Pore C5 (150 mm x 2.1 mm, 5 μm) der Firma Supelco verwendet. Bei der Optimierung der LC-Kopplung und zur Untersuchung des maximal möglichen Eintrages an organischem Lösungsmittel wurde eine 5 mL-Spritze (Hamilton Company, Reno, NV, USA) mit Spritzenpumpe (KD Scientific, Holliston, MA, USA) verwendet.

Die Kopplung der Niedrigflussquelle an die Gaschromatographie erfolgte mit einem 6890N GC-System der Firma Agilent (Agilent Technologies Inc.; Santa Clara, Kalifornien, USA). Das GC System ist ausgestattet mit einem split/splittless-Injektor, einem Autosampler für flüssige Proben und vier elektronischen Druckreglern zum Zumischen von Helium, Sauerstoff oder Xenon in den Injektorgasstrom (Ar) des ICPs. Die Gase werden dabei über eine Gasschleife im GC-Ofen vorgewärmt, bevor sie in Kontakt mit der Kapillarsäule der GC kommen. Zur Verbindung von GC und Niedrigfluss-ICP-MS wurde eine Transferleitung verwendet. Diese Transferleitung (inkl. Injektorkopf) kann bis zu einer Temperatur von 300 °C beheizt werden. Dabei sind Leitung und Injektor

getrennt voneinander temperierbar. Über die Transferleitung gelangt neben den Analyten auch das Injektorgas zum Plasma. Der GC-Ofen ist von 40 - 450 °C beheizbar. Als Kapillarsäule wurde eine unpolare HP-5 (Agilent-Teilenummer: 19091J-413, (5%-Phenyl)-methylpolysiloxan, 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm, -60 °C - 325 °C) verwendet.

4.3 Chemikalien und Standards

Das verwendete bidestillierte Wasser wurde mit Hilfe eines Aquatron A4000D (Stuart[®], Bibby Scientific Limited, Stone, UK) täglich frisch hergestellt.

Acetonitril (AcN), Salpetersäure (65%, suprapur[®]) und ICP Einzelementstandards (alle 1000 mg L⁻¹, CertiPur[®]) wurden produziert von Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland). Ebenfalls von Merck produziert wurden die verwendete ICP-Mehrelementstandardlösung IV (23 Elemente in verd. Salpetersäure, 1000 mg L⁻¹): Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Ti, Zn, CertiPUR[®]) und die ICP-Mehrelementstandardlösung XIII (15 Elemente in verd. Salpetersäure: Al (500 mg L⁻¹), As (100 mg L⁻¹), Be (100 mg L⁻¹), Cd (25.0 mg L⁻¹), Co (100 mg L⁻¹), Cr (100 mg L⁻¹), Cu (100 mg L⁻¹), Fe (100 mg L⁻¹), Hg (5.0 mg L⁻¹), Mn (100 mg L⁻¹), Ni (100 mg L⁻¹), Pb (100 mg L⁻¹), Se (25.0 mg L⁻¹), V (250 mg L⁻¹), Zn (100 mg L⁻¹), CertiPUR[®]).

Die Ameisensäure (≥ 98%) (FA, *formic acid*) und das n-Hexan wurden von der Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Steinheim, Deutschland) bezogen.

Quecksilber(II)chlorid (HgCl₂), Methylquecksilberchlorid (MeHgCl), Ethylquecksilberchlorid (EtHgCl) sowie Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH, 25 % wässrige Lösung), Natriumtetraethylborat (STEB, *sodium tetraethylborate*) und Hexamethyldisilazan (HMDS) wurden bei der ABCR GmbH (Karlsruhe, Deutschland) erworben.

Essigsäure und Natriumacetat wurden von der Fluka Chemie GmbH (Buchs, Schweiz) bezogen.

Die benötigten Reagenzien für die Darstellung des Protein-Markers und der Markierungsreaktion in Kapitel 6.1 sind der Referenz ^[189] zu entnehmen. Selbiges gilt für die verwendeten Reagenzien zur Cobaltocenium-Darstellung.

Alle verwendeten Chemikalien wurden im höchstmöglichen Reinheitsgrad erworben.

4.4 Entwicklung der Ionenquelle

4.4.1 Design der Ionenquelle

Ausgehend von den Ergebnissen, die bei der Entwicklung des Niedrigfluss-ICP für die optische Emissionsspektroskopie (SHIP, Static High sensitivity icP) erzielt worden sind, wurde bei der Entwicklung der MS-Version auf eine Modularität der Fackel geachtet, welches es ermöglicht, die Fackelhalterung separat von der Fackelgeometrie zu entwickeln. Gleichzeitig konnten durch diese Strategie die Herstellungskosten für den Glaskörper reduziert werden. Eine schematische Darstellung der Fackelhalterung mit eingebauter Fackel innerhalb der Spule ist in Abb. 4.1 dargestellt.

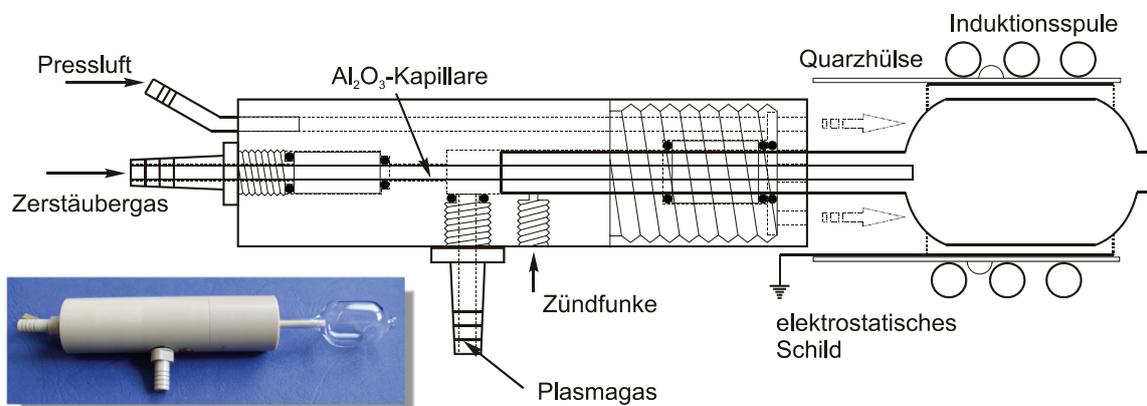


Abb. 4.1 Fackelgeometrie und -halterung.

Die verwendete Version ist eine Weiterentwicklung der von SCHEFFER *et al.*^[15] vorgestellten Ionenquelle. Als Material für die Halterung wurde ein Polyetheretherketon (PEEK)-Kunststoff gewählt. Dieser Kunststoff ist mechanisch sehr gut zu bearbeiten, bis zu 300 °C temperaturstabil und gegen viele organische und anorganische Chemikalien beständig. Kritisch ist die vom Plasma ausgesendete UV-Strahlung, welche den Kunststoff beschädigen kann. Dies zeigt sich zuerst durch eine langsame Verfärbung und bei größerer und längerer UV-Einwirkung in einem sich anschließenden feinen Aufrauen der Oberfläche. Diese Effekte konnten an der Vorderseite der Halterung auf der plasmazugewandten Seite beobachtet werden. Bei Bedarf kann die besonders exponierte Kappe der Pressluftkühlung ausgetauscht werden.

Der äußere Durchmesser der Halterung wurde so gewählt, dass die Niedrigflussfackel ohne größere Umbauten direkt die Fackel des verwendeten kommerziellen Gerätes ersetzen kann. Da die Niedrigfluss-ICP von Anfang an als Erweiterung der bestehenden Systeme konzipiert wurde, sollte ein schneller Umbau vom konventionellen ICP auf das Niedrigfluss-ICP gewährleistet sein.

Aufgrund der äußeren Dimensionierung der Halterung ist der Platz für die Anschlüsse und innenliegenden Leitungen sehr limitiert. Hierbei ist der Durchmesser der Fackelzuführung durch den Durchmesser der Bohrung für die Pressluft und den Durchmesser der Injektorkapillare vorgegeben. Aufgrund der sich durch die Abmessungen ergebenden geringen Wandstärke zwischen Pressluftkanal und Plasmagasbereich kann es unter bestimmten Umständen zu einem Durchschlag des Zündfunken in den Pressluftkanal kommen. Ein weiterer Gebrauch der Halterung wäre dann ausgeschlossen, da die Pressluft in die Fackel eindringt und ein Zünden bzw. ein Aufrechterhalten des Plasmas nicht mehr möglich ist.

Die Anschlüsse für den Zerstäubergasfluss sowie den Plasmagasfluss sind ebenfalls aus PEEK gefertigt. Der Anschluss der Pressluft hingegen besteht aus einem Messingstutzen, der mit der Halterung verklebt ist. Die Pressluft tritt im vorderen Bereich der Fackelhalterung über acht konzentrisch angeordnete

Düsen zur Kühlung der Fackel wieder aus. Die Injektorkapillare ist aus einer Aluminiumoxidkeramik gefertigt. Zwei auf der Kapillare sitzende O-Ringe dichten den Innenbereich nach außen im hinteren Bereich der Halterung ab. Beim Festziehen des Zerstäubergasanschlusses werden diese O-Ringe gegen Injektorkapillare und Halterung gedrückt und fixieren damit die Kapillare. Dasselbe Prinzip fixiert auch die Fackel selbst. Beim Verschließen der vorderen Kühldüsenkappe klemmen die O-Ringe die Fackel in der Halterung fest. Über eine Madenschraube aus Kupfer wird der Zündfunke in die Fackel geleitet.

Bei der Gestaltung der Fackelgeometrie wurde besonderes Augenmerk auf den Bereich zwischen der Anregungszone des Plasmas und dem Interface gelegt. Dieser Bereich ist besonders kritisch für die Beprobung des Plasmas und die Extraktion der Ionen bei extrem niedrigen Gasflüssen. Ausgehend von dem Design von SCHEFFER^[15] wurde der Auslassbereich der Fackel („Kamin“) von 5 auf 2 mm verkürzt, um einen besseren Ionentransfer zu gewährleisten. Der Durchmesser des Kamins wurde beibehalten und beträgt 5 mm im Außendurchmesser (3 mm ID). Der Fackelkörper wurde verlängert, der Durchmesser konnte aufgrund der Spulengeometrie und der zusätzlich zu installierenden elektrostatischen Abschirmung sowie einer Quarzglashülse („bonnet“) (s. Kapitel 4.4.4) nicht vergrößert werden. Die Abmessungen des Fackelkörpers können Abb. 4.2 entnommen werden.

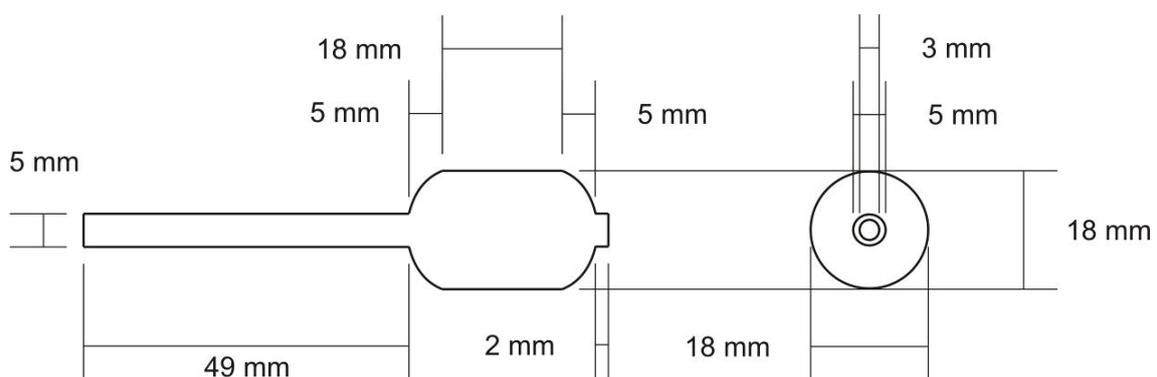


Abb. 4.2 Abmessungen des Quarzglaskörpers (Vorlage zur Produktion).

Die Entwicklung des endgültigen Fackeldesigns verlief über mehrere Entwicklungsschritte. Dabei stand bei der Optimierung der Geometrie in erster Hinsicht immer eine Maximierung der erreichbaren Signalintensitäten im Vordergrund. In Abb. 4.3 sind verschiedene, während des Optimierungsprozesses verwendete Fackel-Geometrien gezeigt.



Abb. 4.3 **Verschiedene Fackelgeometrien, die während des Optimierungsprozesses der Fackelgeometrie getestet worden sind (Einzelheiten siehe Text).**

Fackeldesign 1 weicht in seiner Geometrie im Austrittsbereich komplett von den anderen Designs ab. Die Idee hinter diesem sogenannten „Tulpen“-Design besteht in der Möglichkeit des direkten Aufsetzens des Glaskörpers auf den Standardsampler der ICP-MS. Als schwierig erwies sich bei diesem Design die Plasmazündung. Die automatische Zündungssequenz fährt die Fackel auf einen bestimmten Abstand zum Sampler, durch welchen die Erdung der elektrostatischen Abschirmung unterbrochen wird (vgl. Kapitel 4.4.4). Bedingt durch diesen Abstand zum Sampler kann die zum Kühlen verwendete Pressluft in die Fackel eindringen und verhindert damit die Zündung der Plasmagase.

Wäre eine Zündung in direktem Kontakt bzw. wenige Millimeter vor dem Sampler möglich, so könnte diese Durchmischung minimiert oder gar eliminiert und ein Betrieb dieser Fackel ermöglicht werden. Erste Zündversuche diesbezüglich ohne eingebautes Schild waren erfolgreich. Da jedoch eine Sekundärentladung des Plasmas zu beobachten war, zu dessen Unterdrückung die elektrostatische Abschirmung unbedingt notwendig ist, wurde dieses Design vorerst verworfen. Fackel 2 zeigt eine um 2 mm im Durchmesser reduzierte Variante der Fackel 3, welche bereits von SCHEFFER vorgestellt worden war^[15]. Nummer 4 und 5 zeigen zwei Fackeln, die, unter Vorgabe derselben Zeichnung, aus zwei Fertigungschargen der Firma Aachener Quarz-Glas Technologie Heinrich (Aachen, Deutschland) stammen. Der augenscheinliche Unterschied in der Form der Rundung zeigt die Schwierigkeit, eine einheitliche Qualität bei dieser Art von Halbzeugen einzuhalten. Ein Fertigungsmuster der institutsansässigen Glasbläser ist die in Abb. 4.3 gezeigte Nummer 6. Aufgrund der nur kleinen Differenzen zwischen Nummer 4, 5 und 6 wurden mit allen drei Fackelgeometrien annähernd ähnliche Ergebnisse erzielt.

4.4.2 Kühlung

Analog zum normalen Betrieb eines ICPs bedarf es auch beim Betrieb des Niedrigflussplasmas einer effektiven Kühlung des Entladungszylinders. Müssen beim konventionellen ICP noch etwa 15 Liter Argon pro Minute zur Kühlung der Fackel aufgewendet werden, so wird diese Kühlung bei dem neu entwickelten System durch eine äußere Zuführung von Pressluft ersetzt. Da für die Messung des dabei benötigten sehr hohen Volumenstroms kein geeignetes Messgerät zur Verfügung stand, wurden der Druck der an der Halterung anliegenden Pressluft (6 bar) und die Geschwindigkeit der aus den 8 Düsen der Halterung austretenden Pressluft ($> 75 \text{ m s}^{-1}$) als Kenndaten der Kühlung der Niedrigfluss-Fackel verwendet.

Die auftretenden Effekte bei unzureichender und ungleichmäßiger Kühlung der Fackel sind in Abb. 4.4 exemplarisch zu sehen. Neben den Rekristallisationen

bedingt durch unzureichende Kühlung in dem Kühlungsstrom abgewandten vorderen Bereich der Fackel sind ebenfalls die Effekte einer zu starken Kühlung im hinteren Bereich sichtbar. An dieser Stelle kommt es aufgrund der niedrigen Temperatur zu Materialablagerungen aus dem zugeführten Probenaeosol. Ferner ist die Position des heißen Plasmakerns zu erkennen. Durch unzureichende Zentrierung der Fackel in der Induktionsspule kam es zu einem direkten Kontakt von Plasma und Quarzwandung und damit zur Aufweichung der Quarzwandung und Abzeichnung der Ringstruktur des Kernes auf der Fackel. Verursacht durch das Zerfließen des Quarzes entstand an dieser Stelle ein Loch in der Struktur. Die eintretende Pressluft führte schließlich zum Erlöschen des Plasmas. Diese Schäden an der Fackelstruktur zeigen deutlich, wie essentiell eine optimale Kühlung und eine gute Zentrierung der Fackel für den zuverlässigen Betrieb der Plasmaquelle sind.

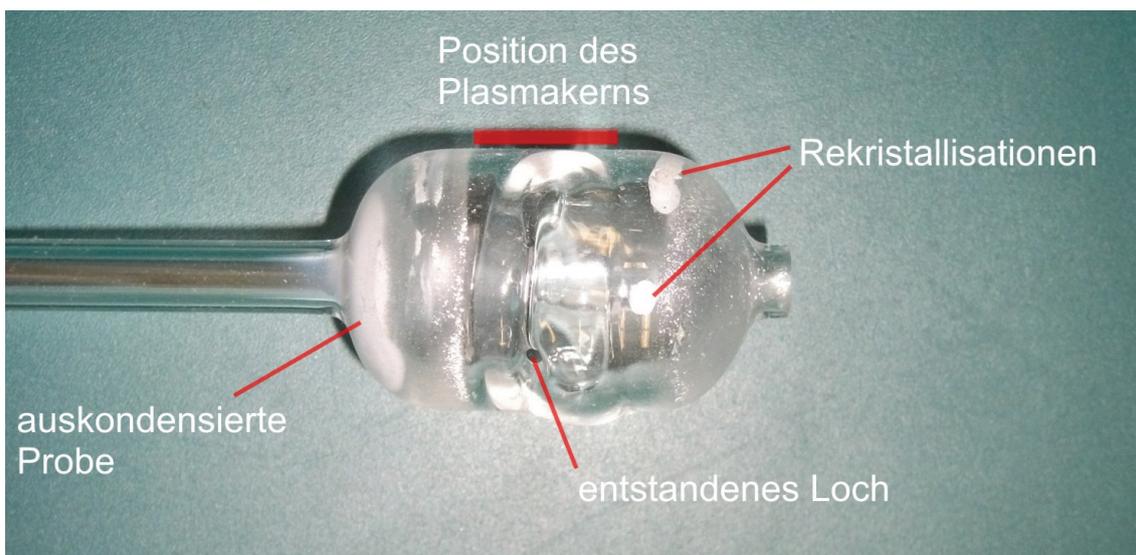


Abb. 4.4 Durch unzureichende Kühlung und mangelhafte Zentrierung innerhalb der Induktionsspule entstandener defekter Fackelkörper.

Allerdings sind die durch Rekristallisationen erwähnten Materialveränderungen auch bei optimal eingestellter Kühlung und Zentrierung nach einigen Betriebsstunden zu erkennen. Dies schränkt die Lebensdauer der Fackel in Abhängigkeit von der Belastung durch die zugeführten Proben zurzeit noch

sehr stark ein. Der längste bisher erreichte Betriebszeitraum einer solchen Fackel im ICP-MS beträgt etwa drei Wochen. Dabei stellte sich heraus, dass vor allem das Ausschalten des Plasmas einen thermischen Stress darstellt, welcher die Lebensdauer der Fackel reduziert. Beim regulären Abschaltprozess wird zuerst der Generator abgeschaltet, wodurch das induktive Feld zusammenbricht und das Plasma erlischt. Die Gase aber fließen weiter und können die Innenseite der Fackel effektiv nachkühlen, sodass es zu keiner Beschädigung der Fackel kommt. Kommt es zu einer automatischen Abschaltung (Notabschaltung) des Plasmas, so musste regelmäßig im Anschluss ein Austausch der Fackel stattfinden. Da es bei der Notabschaltung des Plasmas neben der Generatorabschaltung auch zu einer sofortigen Abschaltung aller Gase kommt, wird die Fackelinnenseite nicht durch den Gasfluss gekühlt und verformt sich rasch durch Erweichung.

4.4.3 Betriebsparameter

Mit der implementierten Startroutine des 7500ce ICP-MS ist es unter Verwendung der werkseitig eingestellten Parameter nicht möglich, die neu entwickelte Ionenquelle zu zünden. Benötigt das Niedrigfluss-Plasma im laufenden Betrieb nur etwa einen minimalen Gasfluss von $0,4 \text{ L min}^{-1}$, so ist für den Zündvorgang ein deutlich höherer Gasfluss von ca. $2,5 \text{ L min}^{-1}$ nötig. Aus diesem Grund ist eine Anpassung der Systemparameter für die Zündung erforderlich. In Tab. 4.1 sind die unterschiedlichen Betriebsparameter für den Start und den kontinuierlichen Betrieb des Niedrigflussplasmas aufgeführt.

Tab. 4.1 Betriebsbedingungen des Niedrigfluss-ICP beim Start und im Betrieb.

Parameter	Spülung	vor Zündung	während der Zündung	nach Zündung	Betrieb
Leistung / W	0	200	700-900	900	1000
Plasmagas / L min ⁻¹	1	1,5	1,5	variabel (0 - 2)	variabel (0 - 2)
Hilfsgas / L min ⁻¹	1	1	1	0	0
Zerstäubergas / L min ⁻¹	1	0,1	0,1	variabel (0 - 2)	variabel (0 - 2)
Pressluft / kPa	200	200	200	600	600

Ebenso wie die Gasflüsse muss auch die eingekoppelte Leistung während der Startroutine entsprechend angepasst werden. Nach einer Einlaufphase bei 200 W vor der Zündung zur internen Funktionsprüfung, erfolgt ein Anstieg der Leistung auf 700 - 900 W. In diesem Leistungsbereich erfolgt die Zündung des Plasmas. Nach Zündung werden die vorher individuell eingestellten Parameter des Plasma- und Zerstäubergases übernommen. Zusätzlich zur Anpassung von Gasflüssen und Leistung erfolgt eine Anpassung der Kondensatoren des Impedanz-Angleichungsnetzwerkes.

Durch die Pressluftkühlung wird nicht nur die Fackel gekühlt, sondern durch den schnell auftreffenden Luftstrom ebenfalls auch der Sampler. Der Sampler ist bei einem Betrieb des Niedrigflussplasmas beträchtlich kälter als er es während des normalen Betriebes mit konventioneller FASSEL-Fackel ist. Dadurch wird zeitgleich die Temperatur innerhalb der Expansionskammer herabgesetzt, was einen höheren Anspruch an die Pumpleistung der Vorvakuumpumpe bedeutet. Aus diesem Grund ist eine zweite Rotationspumpe nötig, die das erforderliche Vorvakuum erzeugt. Für das Erreichen des benötigten Druckes zur Öffnung der Verschlussklappen des Hochvakuumbereiches ist jedoch ein längerer Zeitraum nötig. Abschließend wurde deshalb der Grenzwert für die Öffnung der

Verschlussklappen des MS-Bereiches auf einen Interfacedruck von 1000 Pa erhöht. Der für den Betrieb notwendige Druck in der Expansionskammer und im Hochvakuumbereich wurde nach wenigen Minuten erreicht.

4.4.4 Reduzierung des elektrischen Plasmapotentials

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben wurde, erzeugt der durch die Induktionsspule fließende elektrische Strom eine Spannung an der Spule. Hervorgerufen durch die distributiv parasitären Kapazitäten zwischen den Windungen der Induktionsspule und der Oberfläche des Plasmas, ist die Spannung elektrostatisch oder kapazitiv mit dem Plasma gekoppelt^[56]. Aufgrund des dadurch vorhandenen Plasmapotentials ist für das Auftreten der frequenzabhängigen Sekundärentladung zwischen dem Plasma und dem geerdeten Sampler verantwortlich. Zur Vermeidung der Sekundärentladung ist es unter Anderem möglich, eine elektrostatische Abschirmung zwischen Plasma und Spule zu installieren. Mit dieser Abschirmung wird die in das Plasma eingekoppelte Gleichspannungskomponente der Hochfrequenzspannung reduziert^[190]. Diese Technologie wird bei dem hier verwendeten ICP-MS-Gerät im konventionellen Betrieb benutzt. Dabei wird eine elektrisch geerdete Metallabschirmung in Form eines entlang der Achse geschlitzten Zylinders zwischen die Spule und die Fackel gebracht. Um einen Spannungsüberschlag von der Spule auf die Abschirmung zu verhindern und einen Kurzschluss der Spule auszuschließen, ist die Abschirmung durch eine Quarzhülse („bonnet“) von der Spule getrennt (vgl. Abb. 4.5).

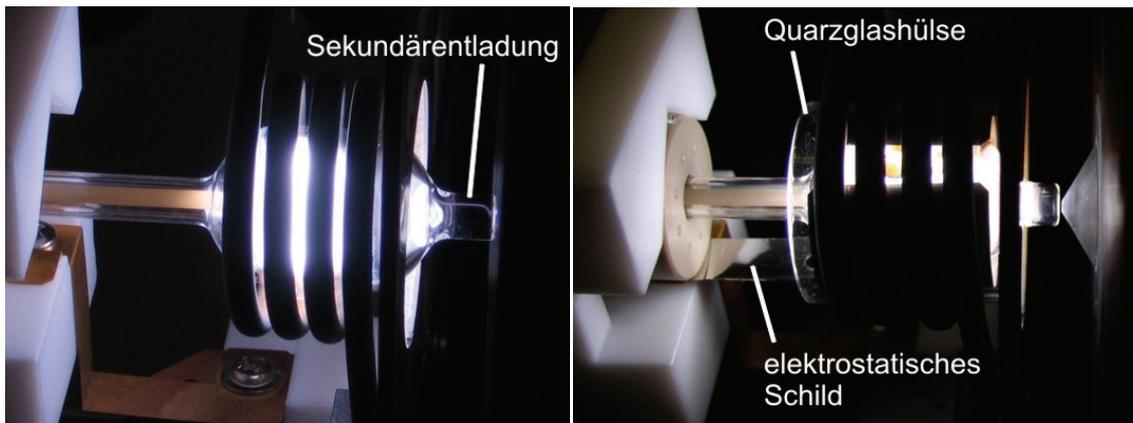


Abb. 4.5 Elektrostatistische Abschirmung des Niedrigfluss-Plasmas (links: Betrieb ohne Schild mit sichtbarer Sekundärentladung, rechts: Betrieb mit Schild ohne sichtbare Sekundärentladung).

Da eine elektrisch geerdete Abschirmung beim Zündvorgang den Zündfunken direkt ableiten würde und damit eine Zündung des Plasmas verhindern würde, muss gewährleistet werden, dass die Abschirmung zu diesem Zeitpunkt nicht geerdet ist (vgl. Abb. 4.6 A). Erst nach der erfolgten Zündung wird die Abschirmung durch das Heranfahren der Fackelbox elektrostatisch geerdet (vgl. Abb. 4.6 B).

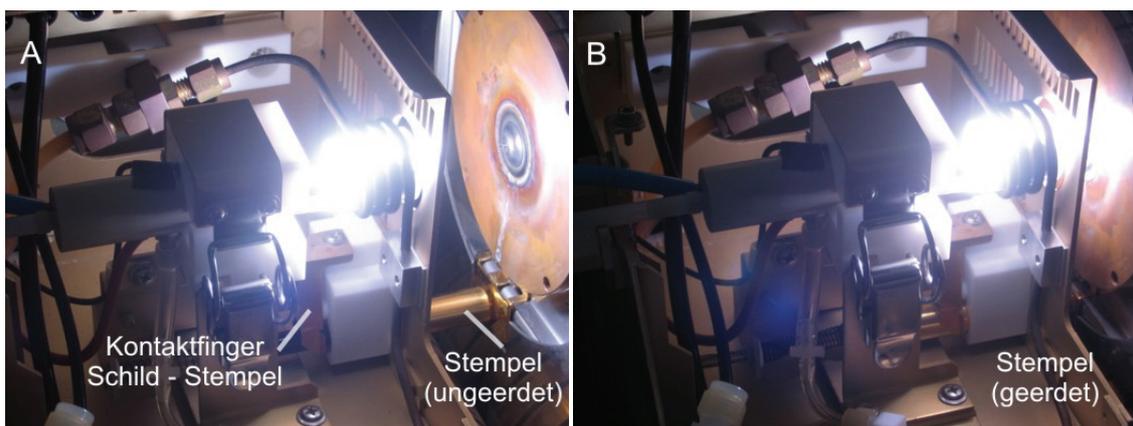


Abb. 4.6 Ungerdeetes elektrostatisches Schild bei der Zündung (A) und geerdetes Schild während des Betriebs (B).

Bei der konventionellen ICP-MS wird für die Herstellung der Abschirmung Platin benutzt. Platin besitzt für elektrischen Strom eine spezifische Leitfähigkeit von $10,2 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$ und eine Wärmeleitfähigkeit von $71 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Diese Eigenschaften eignen sich gut für den Einsatz als elektrostatische Abschirmung in der ICP-MS.

Da zu Beginn der Arbeiten nicht bekannt war, wie sich eine elektrostatische Abschirmung bei der Niedrigfluss-ICP auswirkt und verhält, wurde aus Kostengründen zuerst auf andere Materialien als Platin zurückgegriffen. Zum Einsatz kam neben Kupfer, vergoldetem Kupfer sowie vergoldete Phosphorbronze (92,5 % Kupfer, 7 % Zinn und 0,5 % Phosphor) und Edelstahl. Bis auf Edelstahl wurden die Materialien aufgrund ihrer thermischen und elektrischen Leitfähigkeit ausgewählt, physikalische Eigenschaften, mit welchen diese Materialien das Platin übertreffen.

Edelstahl wurde wegen der hierbei möglichen geringen Materialstärke ausgewählt. Bei den Edelstahl-Abschirmungen kam es jedoch beim Anlegen der Zündleistung regelmäßig zu einem Aufglühen des Schildes und einem Funkenüberschlag bei der Zündung (s. Abb. 4.7). Grund hierfür können die spezifische Leitfähigkeit ($1,4 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$) und Wärmeleitfähigkeit ($15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) sein, die für einen Einsatz als Schildmaterial zu gering sind.

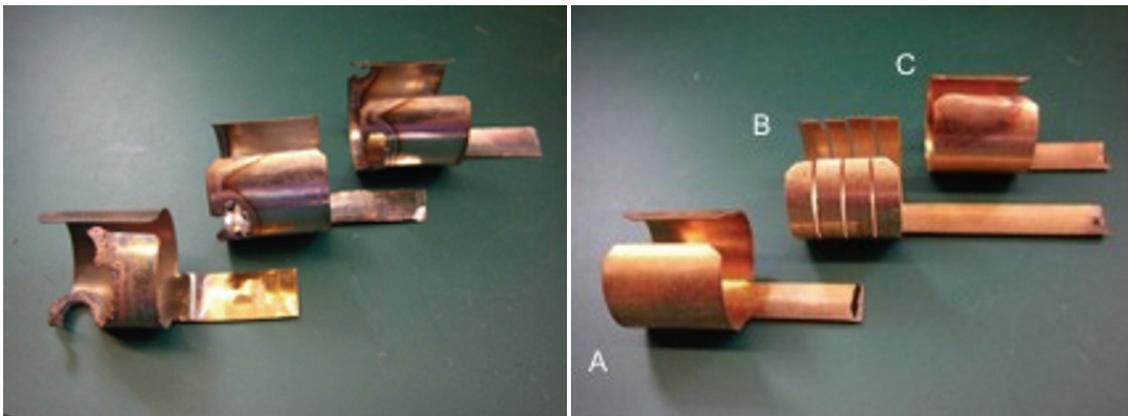


Abb. 4.7 Links: Edelstahlschilde nach Zündfunkenüberschlägen, Rechts: Verschiedene Varianten für elektrostatische Schilde (A: Schild aus vergoldetem Kupfer, B: Kammschild aus vergoldetem Kupfer, C: Schild aus vergoldeter Phosphorbronze).

Bei Verwendung der mit den anderen Materialien hergestellten Abschirmungen konnte das Plasma ohne Probleme gezündet und ohne Sekundärentladung betrieben werden. Probleme ergaben sich allerdings bei einem längeren Betrieb des Plasmas. Da die Materialstärke der elektrostatischen Abschirmung den verbleibenden Raum für einen Kühlgasstrom zwischen Fackelkörper und Spule weiter reduziert, wurde die Kühlleistung durch die Abschirmung behindert, und damit die Lebensdauer der Fackeln auf etwa ½ Stunde beschränkt. Neben der stark reduzierten Lebensdauer der Fackel wurde als weiterer Nachteil eine starke Veränderung der Leistungseinkopplung beobachtet, sodass keinerlei brauchbaren analytische Signale produziert werden konnten. Offenbar veränderten die Abschirmungen das bestehende Induktionsfeld so sehr, dass nicht mehr ausreichend Energie für die Ionisierung in das Plasma eingekoppelt werden konnte. Auch die Verwendung einer Kammabschirmung in Anlehnung an das Patent von MISEKI^[190] (vgl. Abb. 4.7) brachte diesbezüglich keine Verbesserung. Letztendlich wurde für die weiteren Versuche, trotz der höheren Kosten, auf kommerzielle Platinschilde zurückgegriffen, mit denen brauchbare analytische Signale entwickelt werden konnten.

4.4.5 Optimierung der eingekoppelten Leistung

Die Optimierung der eingekoppelten Leistung erfolgte mit dem in Abb. 4.8 gezeigten Versuchsaufbau. Zur Erzeugung eines kontinuierlichen, nicht von den Schwankungen des Zerstäubers beeinflussten Elementsignales wurde eine Probenvorlage zwischen die Zerstäubung und das Plasma installiert. Diese Probenvorlage konnte mit einer zusätzlichen „zweiten“ Testprobe bestückt werden, deren Dampfdruck ausreichte, um eine konstante und gut detektierbare Menge in den Gasstrom zur Niedrigfluss-ICP-MS zu transferieren (z.B. Quecksilber für ein Hg-Signal oder Ferrocen für ein Fe-Signal). Anstatt eines einfachen Gasanschlusses wurde das später verwendete Probeneintragsystem angeschlossen und so die späteren Messbedingungen simuliert. Dabei diente 1 %ige HNO₃ als Probenlösung.

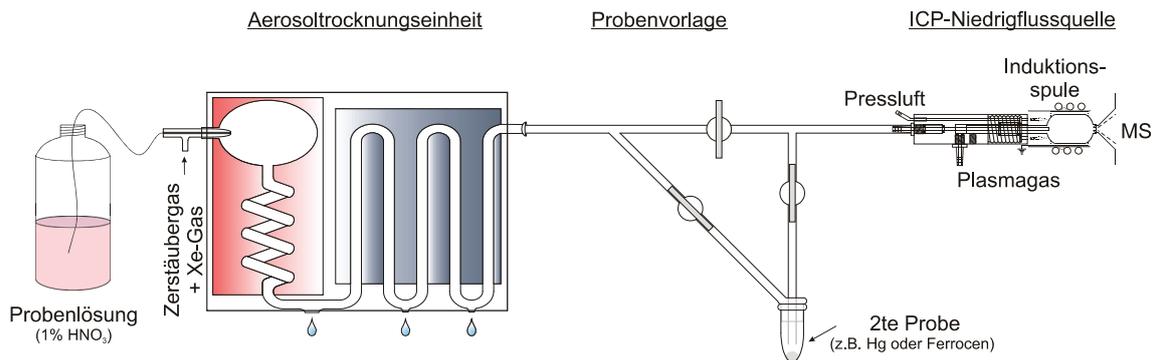


Abb. 4.8 Versuchsaufbau für die Optimierung der eingekoppelten Leistung.

Zusammen mit dem dadurch erhaltenen trockenen Aerosol konnte der im Gasraum über der Vorlagenprobe enthaltene Analyt ins Plasma transportiert werden. Da die Probe weiterhin kontinuierlich verdampfte, ist bei gleichbleibender Temperatur ein konstanter Probeneintrag gewährleistet. Die Eintragsmenge konnte bei diesem Aufbau individuell reguliert werden. Je nach Stellung der am System angebrachten Hähne (s. Abb. 4.8) war es möglich, entweder den gesamten Zerstäubergasfluss oder nur einen Teil durch über die Probenvorlage zu leiten.

Zur Optimierung der Leistung wurde die Probenvorlage mit Quecksilber beschickt. Die zu beobachtenden m/z -Verhältnisse wurden anhand der Massen der drei Hauptisotope von Quecksilber ausgewählt. Zur Bestimmung der optimalen Leistung wurden im Bereich von 700 - 1150 W im Abstand von 10 W die Intensitäten der ausgewählten m/z -Verhältnisse aufgenommen. Zwischen dem Leistungswechsel und der nächsten Messung wurde eine halbe Minute zur Generatorstabilisierung abgewartet. Pro Masse und Leistung wurden 10 Datenpaare gemessen, aus denen der Mittelwert und die Standardabweichung bestimmt wurden. Der bei steigender Leistung erhaltene Intensitätsverlauf ist in Abb. 4.9 dargestellt.

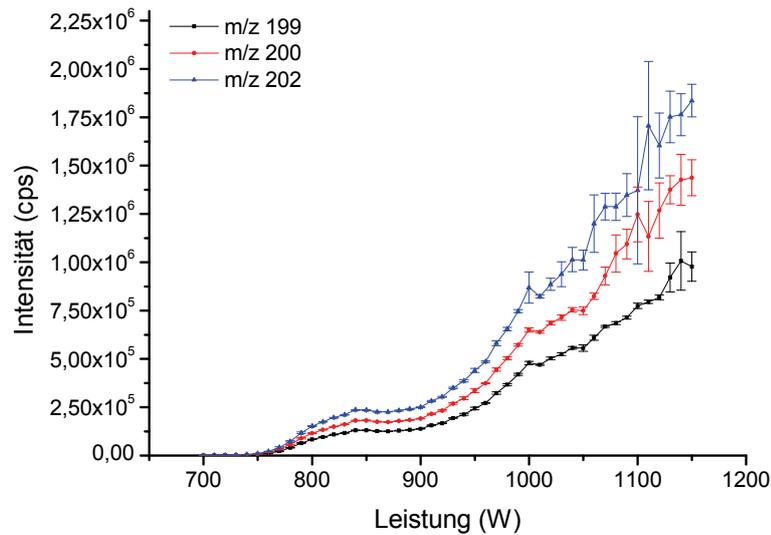


Abb. 4.9 Verlauf der Intensitäten für die drei Hauptisotope von Quecksilber (^{199}Hg , ^{200}Hg und ^{202}Hg) bei steigender eingekoppelter Leistung.

Generell zu erkennen ist, dass die Signalintensität mit steigender Leistung zunimmt. Bei steigender Leistung ändert sich die Temperatur in der normal-analytischen Zone (NAZ) und damit die Elektronendichte, was letztendlich zu höheren Ionisierungsraten führt. Mit der Änderung der Leistung erfolgt zusätzlich eine Veränderung des Temperaturverlaufes. Zu dem Zeitpunkt, an dem der Analyt die Spulenregion verlässt, ist der Energieübertrag im Analytkanal noch nicht abgeschlossen, da die Energieübertragung zwischen den Elektronen des Plasmas und den Analyten relativ ineffektiv ist. Dadurch steigt die Temperatur auch hinter der Spulenregion bis zu einem Maximum weiter an, bis schließlich der Plasmatorus und der Analytkanal dieselbe Temperatur besitzen und gemeinsam weiter abklingen. Bei der normalen FASSEL-Fackel zeigt sich dieser Effekt anhand eines Temperaturmaximums außerhalb der Spulenregion^[191, 192]. Diesem Temperaturmaximum ist ein Temperaturminimum vorgelagert, welches den Endpunkt der OH-Dissoziation des im Aerosol enthaltenen Wassers kennzeichnet^[193, 194]. Das Temperaturminimum verschiebt sich mit steigender Leistung in Richtung der Spule. Bei der Leistungsoptimierung für die Niedrigfluss-ICP zeigt sich dieser Effekt im Leistungsbereich zwischen 850 und 900 W. Die gemessenen

Intensitäten erreichen ein Plateau und steigen nicht mehr bei Erhöhung der Leistung. Zu diesem Zeitpunkt durchläuft der Ort, an dem die Ionen aus dem Plasma beprobt werden, das beschriebene Temperaturminimum. Im Gegenzug steigen mit Erhöhung der Leistung jedoch weiterhin die Ionisierungsraten. Beide Effekte heben sich in diesem Leistungsbereich gegenseitig auf, und es kommt zu dem beobachteten Plateau. Ab 900 W steigt die Temperatur vor dem Sampler wieder, und eine zunehmende Ionisierung ist zu beobachten. Die Position des Samplers nähert sich jetzt bei steigender Leistung der Lage des Temperaturmaximums. Das Temperaturminimum liegt nun zwischen Energieeintragszone und Sampler.

Um zu zeigen, dass der beobachtete Effekt reproduzierbar ist, wurden mehrere Leistungsdurchläufe von 700 bis 1150 W in 50 W-Schritten durchgeführt (vgl. Abb. 4.10). In allen Fällen, sowohl bei steigender als auch bei fallender Leistung, ist im Bereich zwischen 800 und 900 W eine wesentlich flacher verlaufende Flanke zu erkennen als in den anderen Leistungsbereichen. Dies kann als Indiz für die oben beschriebene Interpretation dienen. Weitere plasmadiagnostische Untersuchungen zum Verlauf des Temperaturgradienten im Analytkanal könnten hier differenziertere Ergebnisse liefern.

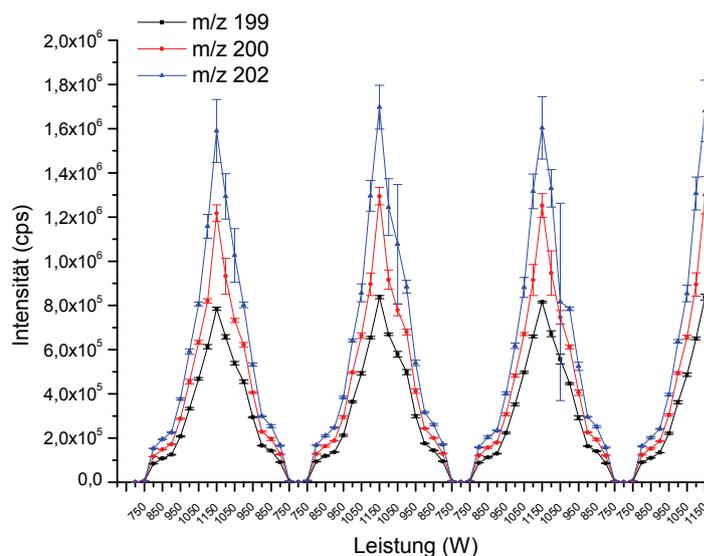


Abb. 4.10 Intensitätsverlauf für ^{199}Hg , ^{200}Hg und ^{202}Hg beim Durchlauf mehrerer Messzyklen variierender Leistung über einen Zeitraum von 2 h.

Beide durchgeführten Versuchsreihen zeigen, dass ein Betrieb der Niedrigfluss-ICP-MS prinzipiell auch bei 1150 W möglich ist. Bei Betrachtung der Ergebnisse ist in Abb. 4.9 insbesondere auffällig, dass ab einer Leistung von 1000 W die Signalschwankung stark zunimmt. Dies kann in Zusammenhang mit einer immer unzureichender werdenden Kühlung stehen. So war ein Betrieb des Plasmas bei einer Leistung von 1150 W über einen längeren Zeitraum nicht möglich, da die Fackel nicht ausreichend gekühlt wurde und schließlich zu schmelzen begann. Für alle weiteren Versuche wurde eine Leistung von 1000 W verwendet, bei der eine ausreichende Kühlung und keine Stabilitätsprobleme des Entladungszylinders festgestellt wurden.

4.4.6 Untersuchungen zur Ionenausbeute in Abhängigkeit von Gasfluss und Probenahmetiefe im Plasma

Im Hinblick auf die maximal erreichbare Empfindlichkeit bezüglich ausgewählter Analytelemente sollten die optimalen Gasflüsse für das Plasmagas und das Zerstäubergas ermittelt werden. Bei der Optimierung der Gasflüsse wurde eine Multielementlösung bestehend aus 1 µg/L Li, Mg, Co, Y, Ce und Tl verwendet. Mittels dieser Lösung konnte beobachtet werden, wie sich Änderungen einzelner Parameter über den gesamten Massenbereich von m/z 7 – 205 auswirkten. In diesem Entwicklungsstadium war bereits bekannt, dass zur weiteren Quellenoptimierung der Interfacebereich des Massenspektrometers an den reduzierten Plasmagasfluss angepasst werden musste. Um eine direkte Ankopplung der Quelle an das Interface zu gewährleisten, wurde ein Sampler entwickelt, dessen Spitze innerhalb des Fackelkamins platziert werden konnte und den Bereich der Probenentnahme aus dem Plasma gegen die Umgebung abschirmte. Der für diesen Zweck verwendete Sampler war nicht wie spätere Modelle modular aufgebaut. Er besaß einen Durchmesser von 1 mm mit einer flachen Spitze (weitere Details siehe Kapitel 4.5).

Zur Optimierung der Gasflüsse wurden bei variablen Zerstäuber- und Plasmagasflüssen die jeweiligen Signalintensitäten in unterschiedlichen Höhen

über dem Sampler gemessen und diese als dreidimensionale Kartendarstellung gegeneinander aufgetragen (Response Surface Mapping, RSM). Hierbei ergaben sich die in Abb. 4.11 dargestellten Ergebnisse. Es zeigt sich dabei nicht eine allgemeine Gasflusskombination, bei der maximale Intensitäten erreicht werden, sondern eine Reihe von optimalen Kombinationen, bei denen die beiden Gasflüsse in einem linearen Abhängigkeitsverhältnis zueinander stehen (s. Abb. 4.11). Für jede Flusseinstellung des Plasmagases wurde der Zerstäubergasfluss mit der höchsten Intensität bestimmt. Mittels einer linearen Regression erfolgte dann die Bestimmung einer Funktion 1. Grades, die die Abhängigkeit des Intensitätsmaximums vom Verhältnis Plasmagas zu Zerstäubergas wiedergibt. Die Bestimmung erfolgte für die Elemente Li, Co und Tl.

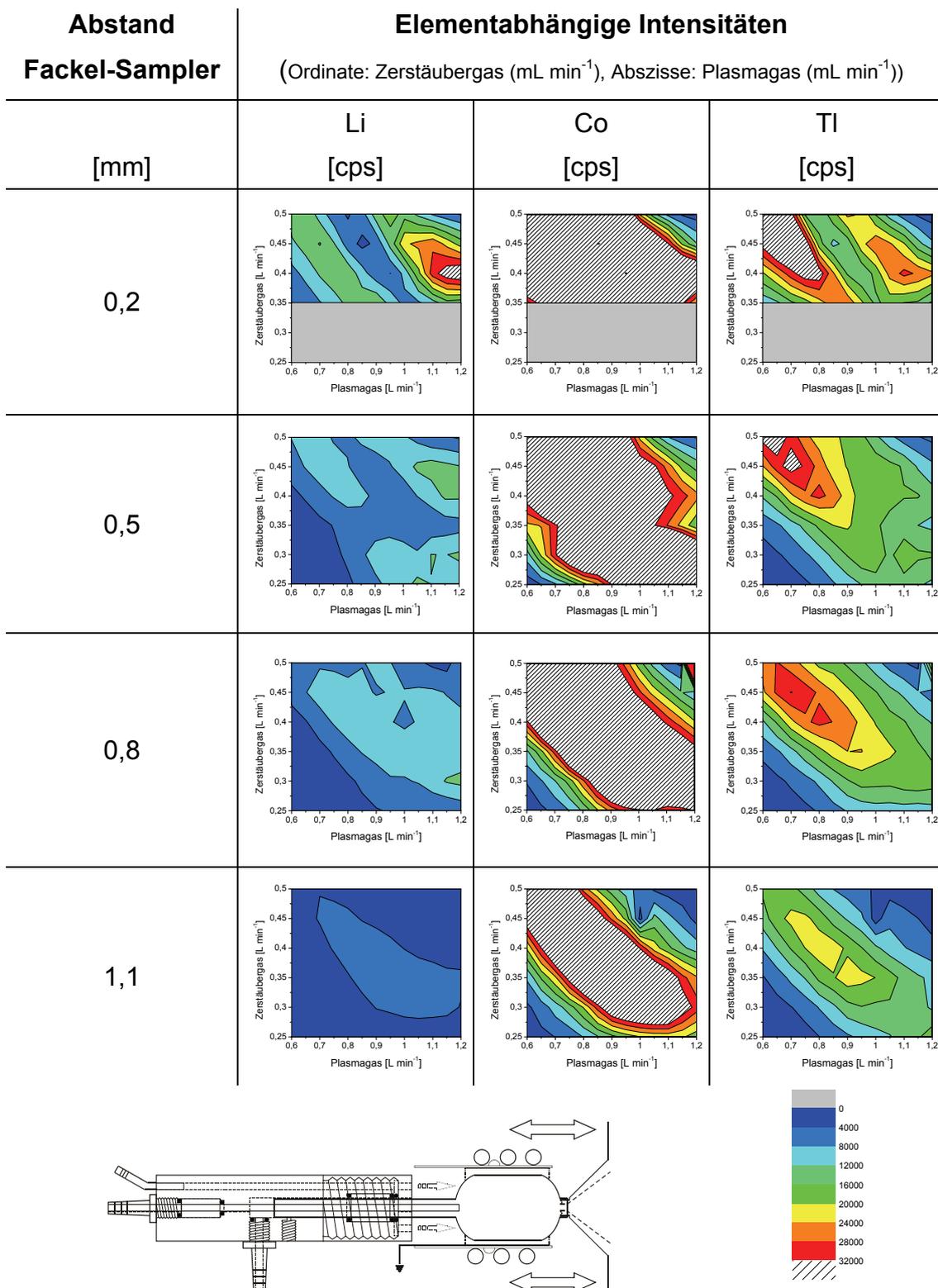


Abb. 4.11 Intensitätsverlauf für ausgewählte Elemente ($c = 1 \mu\text{g L}^{-1}$) in Abhängigkeit vom Zerstäubergas und Plasmagas sowie dem Abstand zwischen Fackel und Sampler (0,0 mm Abstand entspricht der Position, in der die Fackel direkt auf dem Sampler aufsitzt).

Wie der Tab. 4.2 zu entnehmen ist, sind die erhaltenen Funktionen für die berücksichtigten Elemente sehr ähnlich. Es wurde daher versucht, aus den erhaltenen Zusammenhängen durch Mittelwertbildung eine allgemein gültige Funktion zu bestimmen. Diese ebenfalls in Tab. 4.2 dargestellte Funktion wurde mit den, bei den RSM-Experimenten erhaltenen Ergebnissen für die Elemente Lithium und Yttrium bei einem Abstand von 0,5 mm verglichen. Die gemessenen Ergebnisse zeigten sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Beispielsweise wurde ein Intensitätsmaximum für Lithium bei einem Plasmagasfluss von $0,85 \text{ L min}^{-1}$ und einem Zerstäubergasfluss von $0,4 \text{ L min}^{-1}$ gemessen. Berechnet wurde für diesen vorgegebenen Plasmagasfluss ein optimaler Zerstäubergasfluss von $0,39 \text{ L min}^{-1}$. Aufgrund der Schrittweite bei der Änderung des Zerstäubergasflusses von $0,05 \text{ L min}^{-1}$, ist die Übereinstimmung von theoretischem und praktischem Ergebnis sehr zufriedenstellend.

Tab. 4.2 Funktionen zur Berechnung der maximalen Signalintensität in Abhängigkeit von Plasma- und Zerstäubergasfluss.

Element	Funktion zur Berechnung der Zerstäubergasflüsse bei vorgegebenem Plasmagasfluss für die maximale Signalintensität (y: Zerstäubergasfluss (mL min^{-1}), x: Plasmagasfluss (mL min^{-1}))
^{24}Mg	$y = 0,735 + (-0,407)x$
^{59}Co	$y = 0,706 + (-0,357)x$
^{140}Ce	$y = 0,677 + (-0,346)x$
^{205}Tl	$y = 0,728 + (-0,390)x$
allg.	$y = 0,712 + (-0,375)x$

Aus der RSM-Analyse geht weiterhin hervor, dass die Fackelposition mit maximaler Intensität im gesamten Massenbereich bei einem Fackel-Samplerabstand von 0,2 mm zu finden ist. Ein direktes Aufsitzen der Fackel auf dem Sampler war nicht möglich. Die Daten für die in Abb. 4.11 für die Position 0,2 mm grau eingefärbten Bereiche wurden nicht verwertet. Wie sich

herausstellte, wurde SiO_2 aus der Fackel abgetragen, welches die Sampleröffnung nach und nach verschloss. Durch den Verschluss der Sampleröffnung kam es zu starken Druckänderungen innerhalb der Expansionskammer. Da sich mit dem Druck die Gasdynamiken in der Expansionskammer ändern und damit unter Anderem auch die optimale Position des Skimmers, lassen sich die Intensitäten für den gekennzeichneten Bereich nicht mit den übrigen vergleichen.

4.4.7 Bildung von Oxiden und doppelt geladenen Ionen und Optimierung für Messungen mit der Niedrigfluss-ICP-MS

Als analytische Gütekennzeichen für ein gut ausbalanciertes Plasma dienen unter Anderem Oxidraten und die Raten an zweifach ionisierten Elementen, die mögliche Interferenzen bei der massenspektrometrischen Analyse bedingen. Beide, sowohl Oxide als auch doppelt geladene Elemente, sollten im Hinblick auf eine optimale Leistungsfähigkeit des ICP-MS so niedrig wie möglich sein.

Parallel zu den im vorherigen Kapitel 4.4.6 durchgeführten Messungen zur Optimierung der Ionenausbeute erfolgte die Bestimmung des Bereiches der niedrigsten Oxidraten und der Raten an zweifach ionisierten Elementen. Das Element Cer diente aufgrund seiner Neigung, Oxide auszubilden und wegen seines niedrigen zweiten Ionisierungspotentials als Indikator-Element für die Beobachtung von Oxidrate und der Rate an doppelt geladenen Ionen.

Bei der Auswertung der RSM-Experimente für die Oxid-Ionen und zweifach geladenen Ionen von Cer ist zu erkennen, dass die niedrigsten Raten bei denselben Flussrateneinstellungen zu finden sind, wie sie bereits bei Betrachtung der Signalintensitäten zu beobachten waren. Hierbei war festzustellen, dass auf der durch die Intensitätsmaxima beschriebenen Geraden optimaler Gasflusskombinationen die Verhältnisse von CeO^+/Ce^+ sowie $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+$ am kleinsten sind; eine weitere Optimierung ist allerdings wünschenswert (s.Abb. 4.12).

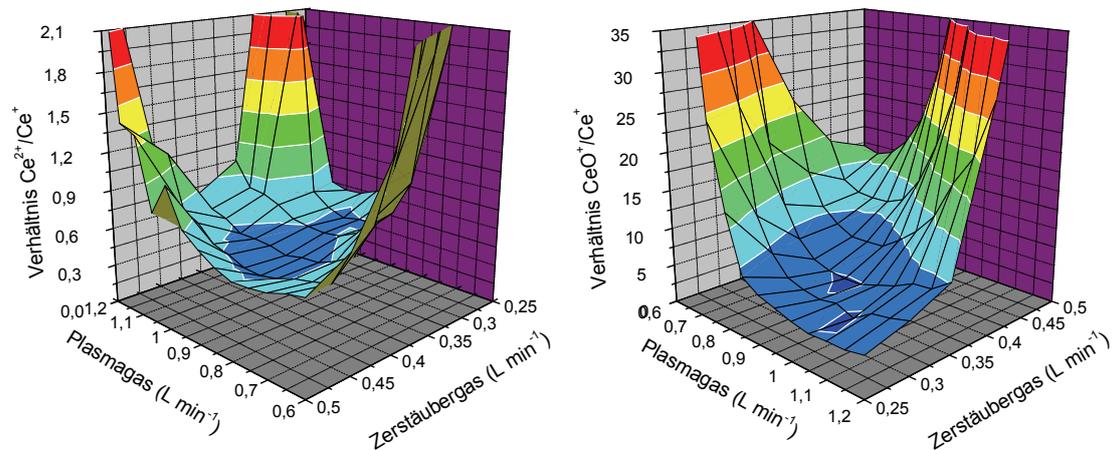


Abb. 4.12 Verhältnisse von $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+$ (links) und CeO^+/Ce^+ (rechts) bei Variation des Zerstäubergasflusses und des Plasmagasflusses (Abstand Fackel-Sampler 0,5 mm).

Durch weitere Variation von Leistung, Argongasflüssen, Abstand sowie der Ionenoptik ließen sich schließlich Oxidraten von $< 10\%$ und Raten der zweifach geladenen Ionen von $< 15\%$ erreichen. Diese Optimierung geht jedoch zu Lasten der globalen Signalintensität und den damit in direktem Zusammenhang stehenden Nachweisgrenzen.

4.4.8 Untersuchungen zum Einfluss der eingetragenen Wassermenge

Bis zu diesem Zeitpunkt wurden alle Experimente mit einem durch eine Aerosoltrocknungseinheit getrockneten Aerosol durchgeführt. Es wurde davon ausgegangen, dass das Niedrigfluss-ICP-MS sehr anfällig gegenüber dem Eintrag von Wasser ist. Zur Untersuchung eines möglichen Eintrages feuchter Aerosole sollte nun die neu entwickelte Ionenquelle mit einer konventionellen Doppelweg-Sprühkammer betrieben werden (vgl. Abb. 4.13). Dabei sollte beobachtet werden, wie sich das Plasma bzw. die Ionisierungsrate bei steigendem Wassergehalt des Aerosols verhält.

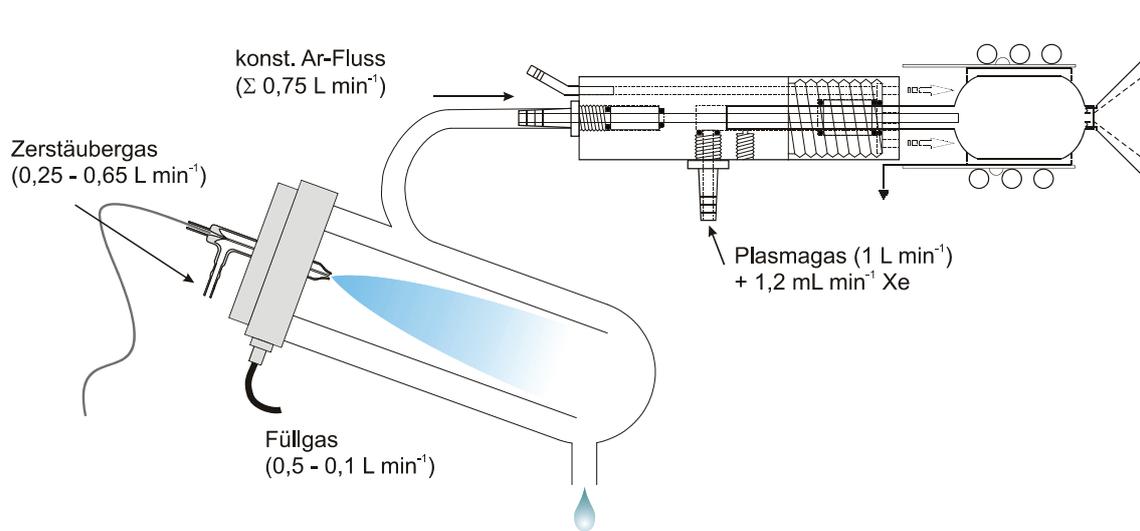


Abb. 4.13 Schematischer Versuchsaufbau mit verwendeten Gasflüssen für die Bestimmung des Einflusses des Wassereintrages auf die Signalintensität.

Als Indikator für die Ionisierungsrate wurden die Signalintensitäten für Xenon beobachtet, welches zusammen mit dem Plasmagasstrom in das Plasma eingeleitet wurde. Für die Erhöhung des Wasseranteiles im Plasma wurde ein zuvor hinsichtlich seiner Ansaugrate kalibrierter Zerstäuber bei verschiedenen Zerstäubergasflüssen betrieben. Um konstante Plasmabedingungen zu erreichen, musste der Trägergasfluss konstant gehalten werden, was durch einen additiven Füllgasfluss erreicht wurde, der im selben Maße reduziert wurde, wie der Zerstäubergasfluss erhöht wurde. Dadurch konnte ein konstanter Argongasstrom von $0,75 \text{ L min}^{-1}$ mit unterschiedlichem Wasseranteil erzeugt werden. Die Gasflüsse wurden in $0,05 \text{ L min}^{-1}$ -Schritten erhöht bzw. erniedrigt. Ausnahmen dabei bildeten der erste und letzte Schritt. Da die im ICP-MS integrierten Flussregler erst ab einer Flussrate von mindestens $0,1 \text{ L min}^{-1}$ arbeiten, wurden der erste und der letzte Schritt mit dieser Flussdifferenz ausgeführt. Als Probe für den folgenden Versuch wurde eine 1%ige HNO_3 -Lösung verwendet. Die an der Spule anliegende Leistung betrug 950 W . Mit dieser Leistung wurde ohne Wassereintrag für Xe die maximale Intensität erreicht. Der verwendete Zerstäuber arbeitet konstant ab einem Zerstäubergasfluss von $0,25 \text{ L min}^{-1}$. Dabei erzielt er eine Ansaugrate von

16 $\mu\text{L min}^{-1}$. Die Obergrenze beträgt 110 $\mu\text{L min}^{-1}$ bei einem Gasfluss von 0,6 L min^{-1} . Durch eine typische Zerstäubereffektivität von 2 - 3 % kommt dabei jedoch jeweils nur ein Bruchteil des angesaugten Probenvolumens ins Plasma.

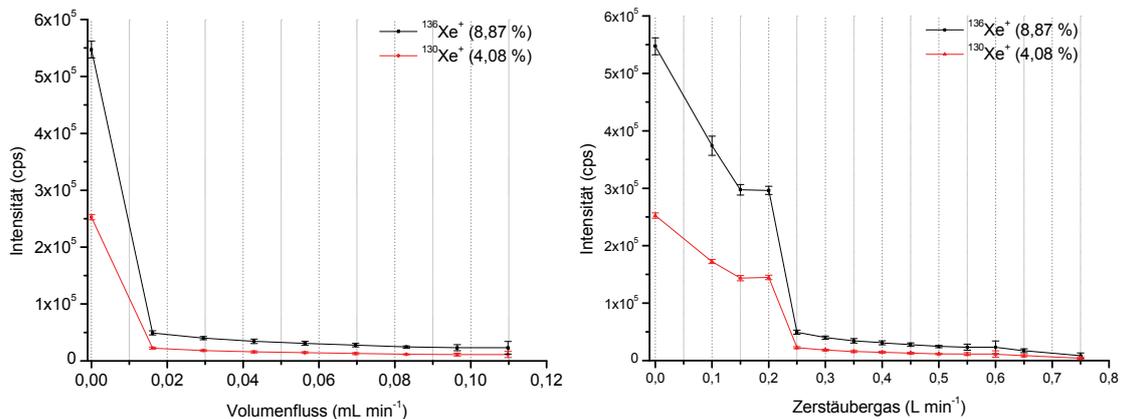


Abb. 4.14 **Abhängigkeit der Xe-Intensitäten von der eingebrachten Wassermenge (links: Abhängigkeit vom angesaugten Volumen, rechts: Abhängigkeit vom Zerstäubergasfluss).**

Anhand der Auftragung der Intensitäten in Abhängigkeit vom angesaugten Volumen (Abb. 4.24 (linke Grafik)) kann gezeigt werden, dass schon dieses Volumen beträchtlichen Einfluss auf die analytische Leistungsfähigkeit hat. Bereits der von einem Ansaugvolumen von 16 $\mu\text{L min}^{-1}$ erzeugte Wassergehalt im Probengasstrom lässt die Signalintensität für Xe um mehr als eine Größenordnung einbrechen. Eine weitere Erhöhung des Ansaugvolumens auf 110 $\mu\text{L min}^{-1}$ führt zu einer weiteren Signalreduzierung um nochmals 50 %.

Eine andere Darstellung der Signalintensitäten desselben Versuches in Abhängigkeit vom Zerstäubergasfluss (Abb. 4.24 (rechte Grafik)) zeigt einen Abfall der Intensitäten bereits vor dem Zerstäubungsbeginn. Sowohl die Plasmaleistung als auch der Plasmagasfluss bleiben in diesem Bereich konstant. In diesem Zusammenhang ist deshalb nicht mit einer veränderten Gasdynamik im Plasma und veränderten Ionisationsbedingungen zu argumentieren. Ebenfalls ist eine mögliche Änderung der Durchmischung des

Xenons im Plasmagas durch einen sich ändernden Volumenstrom aus Richtung Sprühkammer auszuschließen. Durch das gegenseitige Abgleichen von Zerstäuber- und Füllgasfluss kommt es zwar zu Änderungen der Gasdynamik innerhalb der Sprühkammer, doch tritt der Gesamtgasfluss laminar aus dem Injektor aus. Da diese Strömung konstant ist, sollte sie keinen Einfluss auf die Signalintensitäten haben.

Nach dem Ausschlussprinzip muss der anfängliche Signalabfall mit einem Effekt im Probeneintragssystem zusammenhängen. So scheint es möglich, dass der Zerstäuber bereits bei geringen Gasflussraten ein minimales Volumen an Lösung ansaugt und zerstäubt. Dieses Volumen ist im vorliegenden Fall zwar nicht weiter quantifizierbar, hat aber vermutlich einen Einfluss auf die Signalintensität. Geht man davon aus, dass tatsächlich geringfügige Mengen an Flüssigkeit zerstäubt werden, erfolgt die Zerstäubung laut Abb. 4.15 auf einem sehr stabilen Niveau.

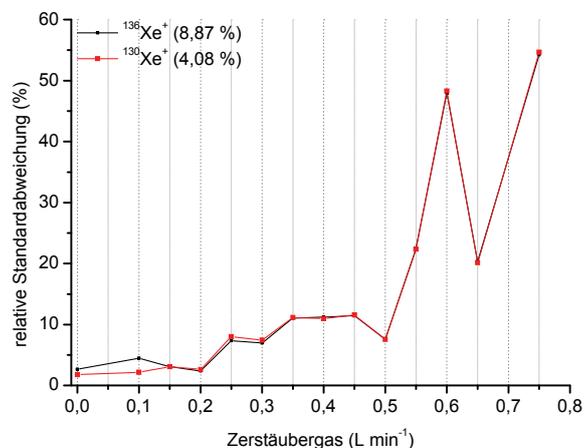


Abb. 4.15 Signalstabilität der ausgewählten Xe-Isotope bei steigendem Zerstäubergasfluss und damit einhergehendem Wassereintrag in das Plasma.

Die Signalstabilität für den geringen Zerstäubergasfluss ist mit unter 5 % relativer Standardabweichung sogar besser als bei einem konstant arbeitenden Zerstäuber mit definiertem Ansaugvolumen (um 10 %). Die steigenden Werte für die relative Standardabweichung sind das Ergebnis einer ungleichmäßiger werdenden Ionisierung bei steigendem Wassereintrag. Mit steigendem

Wassergehalt fällt den Ergebnissen in Abb. 4.14 und Abb. 4.15 zufolge die Ionisierungsrate, da die eingetragene Stoffmenge an Xenon konstant bleibt. In Zusammenhang damit steht eine Veränderung des Temperaturgradienten entlang des Analytkanals. Durch Energieabsorption aus dem Analytkanal verändert das eingetragene Wasser während der Aufheizung und Dissoziation die thermische Leitfähigkeit des Plasmas. Auf der einen Seite wird Energie für diesen Prozess verbraucht; daneben wird die Wärmekapazität im axialen Kanal durch die Verdampfung und Dissoziation des Wassers sehr hoch und erreicht ihr Maximum um 3500 K^[195]. Des Weiteren spielt die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit eine Rolle bei der Veränderung des Temperaturgradienten. Aufgrund der um etwa 2 eV niedrigeren Ionisationsenergie von Sauerstoff und Wasserstoff gegenüber Argon erhöht sich die Elektronenkonzentration bei der Ionisierung der Elemente des Wassers (bei gleicher Plasmatemperatur). Durch die unterschiedlichen Temperaturen, bei denen Dissoziation und Ionisierung ablaufen, ist die Beschreibung für die Veränderung der im Plasma vorhandenen Zonen sehr schwierig. TANG konnte mittels seines Modells für den Wärmetransport zeigen, dass bei hohen Probegasströmen die Dauer der Dissoziation im Bereich von 1 ms liegt^[195]. Dies entspricht ungefähr der Durchlaufzeit für den Bereich der Energieeintragung. Mit zunehmendem Wassergehalt dringt dabei eine Energiesenke immer weiter in das Plasma vor^[193]. Diese Energiesenke ist dieselbe Senke, die schon bei der Optimierung der eingekoppelten Leistung zu beobachten war (vgl. Kapitel 4.4.5). Sie kennzeichnet den Endpunkt der OH-Dissoziation.

Es ist bekannt, dass der beobachteten Energiesenke ein Energiemaximum folgt^[193]. Anhand der Variation der Leistung sollte jetzt herausgefunden werden, ob es möglich ist, aus der Energiesenke herauszukommen und analytisch nutzbare Signalintensitäten zu erhalten. Um diese Untersuchungen durchzuführen, wurde im oben aufgeführten Setup lediglich die vorher verwendete 1%ige HNO₃-Lösung durch eine Multielementlösung, bestehend aus 1 µg/L Li, Mg, Co, Y, Ce und Tl, ausgetauscht. Durch diesen Austausch

konnte gewährleistet werden, dass Analytionen betrachtet werden konnten, die durch den Probengasstrom in das Plasma eingetragen wurden und somit die Bedingungen im Analytkanal repräsentierten. Da das Xenon über das Plasmagas eingeleitet wurde, konnten dadurch nicht zwingender Weise Rückschlüsse auf die Temperaturen im Analytkanal gezogen werden. Die Variation der Gasflüsse erfolgte analog der vorherigen Messreihe, wobei nach jedem Durchlauf die Leistung variiert wurde. Die Datenaufnahme erfolgte in einem Leistungsbereich zwischen 750 und 1100 W.

Die Ergebnisse des RSM-Experiments zeigen, dass es nicht ohne Weiteres möglich ist, den Energiebedarf des eingebrachten Wassers durch Erhöhung der Plasmaleistung aufzubringen (s. Abb. 4.16).

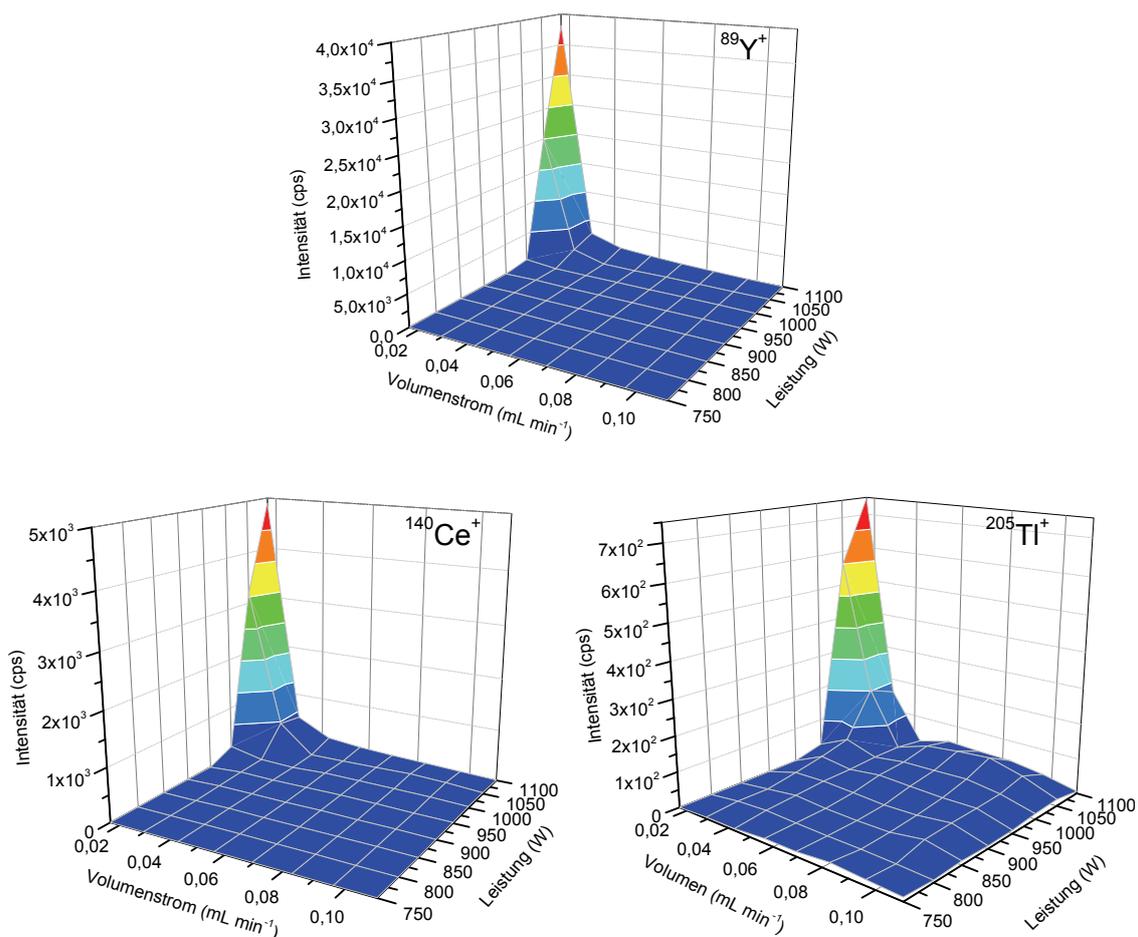


Abb. 4.16 Intensitätsverlauf für ausgewählte Elemente ($c = 1 \mu\text{g L}^{-1}$) in Abhängigkeit des angesaugten Probenvolumens und der eingespeisten Leistung.

Im Allgemeinen ist erkennbar, dass keine analytisch nutzbaren Signale für Probenzuführungsraten über $40 \mu\text{L min}^{-1}$ erzielt werden. Die dargestellten Ergebnisse für die Elemente Yttrium, Cer und Thallium zeigen alle einen markanten Anstieg der Signalintensität bei einer Leistung von 1000 - 1100 W und einem Volumenstrom von $0,2 - 0,3 \text{ L min}^{-1}$. Dieser Volumenstrom entspricht bei einer Aerosolausbeute von 2 % einem Wassereintrag von $0,32 \mu\text{L min}^{-1}$. Dieses Signal und sein Verlauf lassen darauf schließen, dass bei einer weiteren Reduktion des Wassereintrages eine Verbesserung der Signalintensität zu erwarten ist. Eine Möglichkeit der weiteren Minimierung der Ansaugvolumina ist die Verwendung von μ -Zerstäubern, wie sie von SCHAUMLÖFFEL für die Kopplung der CE an die ICP-MS entwickelt worden sind^[134, 135]. Diese Zerstäubertypen finden mittlerweile auch Anwendung in der Kopplung der Kapillar-LC mit der ICP-MS^[116, 117]. Ein Problem für die neu entwickelte Niedrigfluss-Ionenquelle könnte dabei allerdings der für die Zerstäubung nötige hohe Zerstäuberfluss darstellen.

4.5 Entwicklung eines neuen Interface zur Kopplung der neuen Ionenquelle an das Massenspektrometer

4.5.1 Überblick

Bei der Detektion von Nichtmetallen bzw. Metallen im niedrigen Massenbereich tritt ein Nachteil der ICP-MS in Erscheinung. Für Elemente mit hohen Ionisierungspotentialen weist ein Argonplasma eine relativ niedrige Ionisierungsenergie auf, so dass die Ionisierungsraten für diese Elemente nicht befriedigend sind. Auf zahlreichen Masse-zu-Ladungsverhältnissen im Bereich von 2 - 80 amu tritt darüber hinaus für ein mit Argon betriebenes ICP ein relativ hoher Massenuntergrund auf (vgl. Kapitel 2.5). Viele der für die Speziationsanalytik interessanten Elemente wie z.B. ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{63}Cu , ^{75}As , ^{79}Se , aber auch ^{31}P und ^{32}S liegen in diesem Massenbereich. Der hohe Massenuntergrund ist dabei auf polyatomare Interferenzen zurückzuführen.

Eine Reduzierung der Interferenzen, die auf die Interaktion des Plasmas mit der Umgebungsluft zurückzuführen sind, wäre theoretisch mit einer geschlossenen Ionisierungsquelle möglich.

In der ICP-MS ist die Position, an der die Ionen aus dem Plasma beprobt werden, von entscheidender Bedeutung. Da die im Plasma erzeugten Ionen nach Verlassen der Ionisierungszone innerhalb einer sehr kurzen Flugstrecke mit freien Elektronen rekombinieren, sind sie nur in einer sehr kleinen Volumenzone im Plasma für die Massenspektrometrie zugänglich. Für die Entwicklung der Niedrigflussquelle bedeutet dieser Umstand, dass der Abstand zwischen Sampler und Plasmaentladung sehr genau gewählt werden muss. Die Aufgabe bestand darin, präzise den Punkt für die Positionierung des Samplers zu finden, an dem bestmögliche Ionenausbeuten erzielt werden konnten.

Die Verbesserung des Strömungsprofils der Pressluftkühlung stellt eine weitere Herausforderung bei der Entwicklung des Interfacebereiches dar. Bei Betrieb des Niedrigfluss-ICP in Zusammenhang mit einem konventionellen Sampler traten prioritär zwei unterschiedliche Probleme auf. Das erste Problem wurde durch den Kühlgasstrom im Übergangsbereich zwischen Fackel und Sampler verursacht. Durch Luftverwirbelungen in dieser Zone gelangte Pressluft in den Fackelkörper. Bei zu hohen Kühlgasgeschwindigkeiten führte dieses Eindringen der Luft zum Erlöschen des Plasmas. Ein weiteres Problem besteht in einer pressluftbedingten, starken Abkühlung des Samplers und der Samplerspitze. Hierdurch kommt es im Interfacebereich zu erhöhter Oxidbildung sowie zu Signaldepressionen aufgrund der oben erwähnten Rekombinationsprozesse. Zur direkten Ankopplung der Niedrigfluss-Quelle an das MS-Interface musste aus diesen Gründen eine Anpassung der Samplergeometrie für den Übergangsbereich zwischen Fackel und Sampler erfolgen.

4.5.2 Design des neuen Samplerinterfaces

Die Reduzierung der Interferenzen, die auf die Interaktion des Plasmas mit der Umgebungsluft zurückzuführen sind, sollte durch Abschluss des Plasmas gegenüber der Umgebung möglich sein. Prinzipiell ist dieser Abschluss mittels zwei unterschiedlich ausfallender Samplerdesigns möglich (vgl. Abb. 4.17). Beide Lösungsansätze beheben das Problem der eintretenden Pressluft durch direktes Aufsetzen der Fackel auf den Sampler.

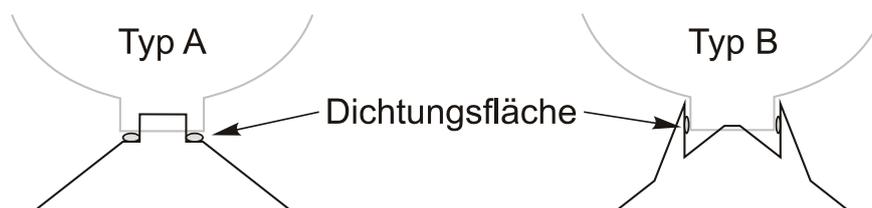


Abb. 4.17 Zwei Lösungsansätze zur direkten Ankopplung der Niedrigflussquelle an das MS-Interface.

Der Typ A ist gekennzeichnet durch eine Stufe im vorderen äußeren Bereich des Samplers. Bei diesem Typus kann die Spitze des Samplers durch den Auslassbereich in den Kamin der Fackel hinein gefahren werden. Ziel dieses Ansatzes ist es, die Position der größten Ionendichte im Plasma durch Variation der Eindringtiefe zu erreichen. Aufgrund der möglichst passgenauen Fertigung von Samplerspitze und Fackel ist ein Eindringen von Umgebungsluft in das Innere der Fackel minimiert. Durch komplettes Einfahren der Spitze in den Kamin der Fackel kann das System nach außen fast vollständig verschlossen werden.

Ein weiterer Lösungsansatz zur direkten Ankopplung der Fackel an den Sampler ist der in Abb. 4.17 gezeigte Typ B. Er ist vom Grundaufbau identisch mit dem konventionellen Sampler, besitzt jedoch einen zusätzlichen Kranz um die Sampleröffnung. Durch diesen Aufbau kann die Fackel an den Sampler herangefahren werden und die Pressluft wird zu den Seiten abgeleitet. Eine Abschirmung der Kühl- und Außenluft vom Plasmairaum erfolgt dabei über

die Seiten des Samplerkranzes. Die Eindringtiefe des Samplers in den Kamin der Fackel kann bei diesem Samplertyp nicht so stark variiert werden wie es beim Typ A der Fall ist.

Für die Auswahl des Materials, das für die Entwicklung des neuen Samplers verwendet werden sollte, standen die Wärmeleitfähigkeit, Hitzebeständigkeit und mechanische Bearbeitbarkeit der zur Verfügung stehenden Werkstoffe im Vordergrund. Als das vorerst am besten geeignete Material erwies sich Messing. Um einen großen Materialverbrauch zu vermeiden und zur Vereinfachung der zahlreichen nötigen Änderungsschritte bzgl. der Geometrien, wurde der Sampler modular aufgebaut (Abb. 4.18).

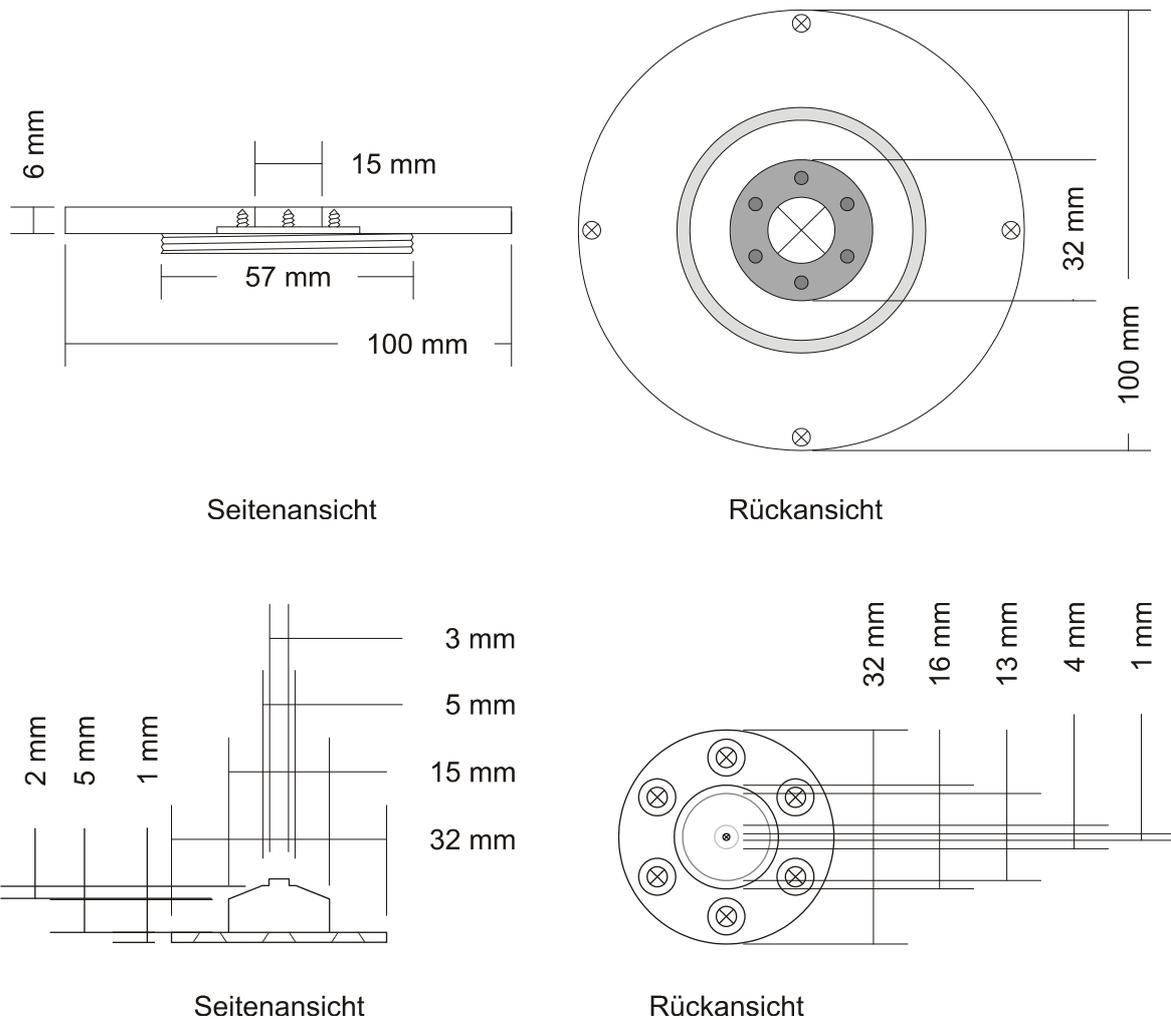


Abb. 4.18 Grundabmessungen der Samplermodule (oberer Bildteil: Basis, unterer Bildteil: Spitze).

In die Basis des Samplers konnte dabei je nach Bedarf und Entwicklungsstand die entsprechend aktuell gefertigte Samplerspitze eingebaut werden. Als Dichtung zwischen Samplerbasis und Samplerspitze diente ein dünner Kupferring.

Nach einer Reihe von Vortests, bei denen mehrere identisch hergestellte Sampler des Typs A und B (Abb. 4.17) auf die maximal erreichbaren Signalintensitäten untersucht wurden, stellte sich grundsätzlich Designtyp A als der besser geeignete Typus heraus. Als wichtiger Vorteil bei dieser Art von Sampler erwies sich die mit ihm mögliche variable Position des Ionen-Samplings im Inneren der Fackel (vgl. Kapitel 4.4.6).

4.5.3 Theoretische Berechnungen und Überlegungen zum optimalen Durchmesser der Sampleröffnung

Basierend auf den Arbeiten von SCHEFFER *et al.* zur Entwicklung einer Niedrigfluss-Ionenquelle^[15] waren die Veränderungen der klassischen Anordnung von Sampler und Fackel dahingehend durchzuführen, dass Plasmagas, Plasmagasströme und Interfacedruckbedingungen aufeinander abgestimmt werden und damit eine optimale Ionen-Transmission durch das Interface gewährleistet ist. Der Teilchenstrom für den Ionentransfer kann durch Gleichung [2] beschrieben werden (vgl. Kapitel 2.3.1). In Abb. 4.19 ist eine grafische Darstellung der durch Gleichung [2] erhaltenen Durchflussvolumina in Abhängigkeit von Temperatur und Durchmesser der Sampleröffnung gezeigt. Für typischerweise vorhandene Laborbedingungen ($T_{\text{Raum}} = 298 \text{ K}$, $p_{\text{Raum}} = 1013,25 \text{ hPa}$) und ICP-MS-Parameter ($T_{\text{gas}} = 5000 \text{ K}$) erhält man einen maximalen Volumenstrom von $2,1 \text{ L min}^{-1}$ durch eine Sampleröffnung von 1 mm . Dieser Volumenstrom, ist wie Gleichung [2] zeigt, nicht vom Druck im Interface, sondern von der Teilchendichte im Plasma abhängig. Die Teilchendichte für ein Argon-Plasma ist durch das ideale Gasgesetz gegeben und umgekehrt proportional zur gaskinetischen Temperatur. Der Druck im Interface ergibt sich jedoch aus dem angesaugten Volumen. Er beträgt bei einer

gasketischen Temperatur von 5000 K und maximalem Volumenstrom für das konventionelle ICP-MS ≈ 200 Pa.

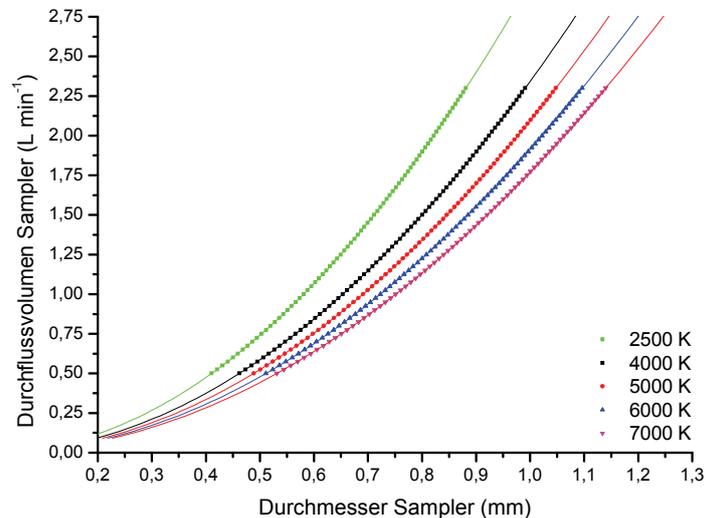


Abb. 4.19 Grafische Darstellung der Abhängigkeit des Sampler-Durchflussvolumens von Samplerdurchmesser und Plasmatemperatur.

Für den Betrieb eines konventionellen ICPs bedeutet das, dass bei einem Zerstäubergasstrom von ≈ 1 L min⁻¹ theoretisch der gesamte Probengasstrom in das Interface gelangt. Aufgrund der hohen Temperaturen im Bereich der NAZ und der dadurch stattfindenden starken Diffusion des Probengasstromes in die äußeren Bereiche des Plasmas gelangt in der Realität jedoch nur ein Teil des Probengasstroms durch den Sampler ins Interface.

Da das Optimum des Zerstäubergasflusses im Niedrigfluss-ICP nach den Ergebnissen aus Kapitel 4.4.6 vom Plasmagasstrom abhängig ist, gestaltet sich die Berechnung des optimalen Samplerdurchmessers für ein teilweise geöffnetes Niedrigfluss-System als sehr komplex.

In Hinblick auf ein angestrebtes komplett geschlossenes System lässt sich jedoch bei einem Gesamtvolumenstrom aus Plasma- und Zerstäubergas von 1,25 L min⁻¹ und einer Plasmatemperatur am Probenahmepunkt von 5000 K ein optimaler Samplerdurchmesser von 0,80 mm berechnen. Da es zum Zeitpunkt

dieser Entwicklung jedoch aus mehreren Gründen nicht möglich war, die Quelle komplett zu schließen, musste ein von den Berechnungen abweichender Durchmesser verwendet werden.

Bei den Überlegungen zur Wahl des Samplerdurchmessers spielen mehrere Faktoren eine Rolle. So ist beispielsweise die Frage nach der Temperatur am Probenahmeort nicht eindeutig geklärt. Die errechneten 5000 K für die Temperatur des Beprobungsortes im FASSEL-Plasma sind nicht zwangsweise auch für das Niedrigflussplasma gültig. Wie ENGELHARD *et al.* zeigen konnten, sind die Temperaturen in ähnlich betriebenen Niedrigflussplasmen für die ICP-OES bei einem Gesamtargonfluss von $0,6 \text{ L min}^{-1}$ grundsätzlich vergleichbar mit denen eines konventionellen ICP^[183]. Die Beprobung des Plasmas bei der Niedrigflussionnenquelle erfolgt im Vergleich mit der konventionellen ICP-MS allerdings näher an der Einkopplungszone und dadurch vermutlich bei höheren Temperaturen. Ein weiterer Faktor für die Wahl des Samplerdurchmessers ist der Druck innerhalb der Fackel. Sollte der Durchmesser des Samplers zu groß gewählt werden, so wird dadurch ein Unterdruck innerhalb der Fackel erzeugt. Dieser Unterdruck verursacht insbesondere bei einer nicht geschlossenen Fackel-Interface-Verbindung das Einsaugen von kalter Umgebungsluft (Pressluftkühlung). Bei einer geschlossenen Fackel-Interface-Verbindung wird im Falle eines zu großen Volumenstromes in das Interface ein Unterdruck innerhalb der Fackel erzeugt, der das Plasma erlöschen lässt. Das Plasma muss diesen Überlegungen zufolge mit einem leichten Überdruck betrieben werden, um so einen Gegendruck zur eintretenden Pressluft zu bilden. Legt man diese Überlegungen für die Berechnung des Samplerdurchmessers zugrunde und geht von einem angesaugten Volumenstrom von 1 L min^{-1} und einer Plasmatemperatur von 4000 K aus, so ergibt sich ein Samplerdurchmesser von 0,7 mm.

Ein weiterer Aspekt für die Wahl des Samplerdurchmessers ist der bestehende Abstand zwischen Sampler und Skimmer. Der Ausbildungsort der Machdisk im Interface wird neben der Sampleröffnung durch die Druckdifferenz des Plasmas

und der Expansionskammer bestimmt^[64]. Der Abstand der Machdisk vom Sampler kann bei Kenntnis der Druckdifferenz berechnet werden^[196, 197]:

$$x_m = 0,67 D_0 \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^{1/2}. \quad [4]$$

Dabei ist D_0 der Durchmesser der Sampleröffnung, p_0 der Druck der Quelle (Atmosphärendruck, 1013,25 hPa) und p_1 der Druck innerhalb der Expansionskammer (1,5-3 hPa). Bei einem normalen ICP-MS mit einem Samplerdurchmesser von 1 mm und einem Expansionskammerdruck von 2 hPa errechnet sich damit ein Sampler-Machdisk-Abstand von 15 mm. Da der Skimmer in den meisten Fällen an einer Position auf $\approx 2/3 x_m$ eingebaut wird, ergibt sich ein Sampler-Skimmerabstand von etwa 10 mm. Dieser Abstand ist geringfügig kleiner als der Abstand zwischen Sampler und der Position der Machdisk bei einer Sampleröffnung von 0,7 mm. Dieser beträgt theoretisch 10,5 mm. Um Schäden am Skimmer zu vermeiden, ist aus diesem Grund darauf zu achten, dass die Druckdifferenz bei der Niedrigflussquelle möglichst größer ist als bei der konventionellen ICP-Quelle^[70]. Gewährleistet wird dies durch den Einsatz einer weiteren Vakuumpumpe für die Evakuierung der Expansionskammer. Der so nochmals geringfügig verringerte Druck vergrößert den Abstand von Machdisk zu Sampler.

Aufgrund großer Unsicherheiten bei den Eingangsparametern für die Berechnungen und Überlegungen musste die Bestimmung des optimalen Samplerdurchmessers auf empirische Art und Weise erfolgen. Zu diesem Zweck wurden im weiteren Verlauf alle Typen an Samplerspitzen mit Blendendurchmessern von 0,7 - 1 mm angefertigt und getestet.

4.5.4 Untersuchungen zum Design der Sampler-Spitze

Unter Vorgabe einiger gerätetechnischer Randbedingungen erfolgte die Entwicklung einer Vielzahl unterschiedlicher Varianten an Samplerspitzen. Bei der Entwicklung dieser neuen Samplervarianten wurde darauf geachtet, dass

die Abmessungen (Abstand zum Skimmer-Konus, Winkel der inneren Kegelfräsung) des eigentlichen Einlasses in den Interfacebereich des ursprünglichen Samplers weitestgehend erhalten blieben. Bei der Entwicklung wurden darüber hinaus die Ergebnisse von Houk bzgl der Spitzengeometrie, Blendenöffnung sowie Abstand Sampler-Skimmer berücksichtigt^[63, 198, 199].

Grundlage für die drei entwickelten Spitzendesigns (Abb. 4.20) sind zum Einen die in den Anfängen der ICP-MS verwendeten Sampler mit flacher Eintrittsebene^[53] und zum Anderen die heutzutage verwendeten Sampler mit spitzer Ausführungsform^[54, 55, 62]. Es war zu erwarten, dass sich beim flachen Samplerkopf die Ausbildung des elektrischen Mantels und der Grenzschicht über den gesamten Öffnungsbereich erstreckt. Durch die Grenzschicht würden die Ionen nur schwer ohne Verluste zur Sampleröffnung durchdringen können. Beim spitzen Samplerkopf ist diese Ausbildung der Grenzschicht auf die Kanten der Öffnung beschränkt. Ein theoretischer Vorteil der flachen Kopfgeometrie ist ein im Vergleich zum spitzen Kopf langer Samplerhals. Hier ist eine Positionsoptimierung in z-Richtung über einen größeren Bereich möglich, ohne dass die Eintrittsebene der Pressluft ausgesetzt ist. Als eine dritte Spitzengeometrie wurde eine Mischgeometrie von flachem und spitzem Kopf entwickelt. Hierbei handelt sich um eine flache Spitze mit eingefräster Nut um die Sampleröffnung (vgl. Abb. 4.20). Diese Variante sollte wegen des Vorteiles des langen Samplerhalses und der Vermeidung einer flächigen Grenzschichtausbildung die besten Ergebnisse unter den drei Spitzengeometrien liefern. Der innenliegende Expansionskegel sollte in seiner Geometrie bei allen drei Spitzenarten beibehalten werden, was sich vom feinmechanischen Standpunkt als nicht triviale Anforderung darstellte. Durch die vorgegebenen Winkel des Kegels wurde die Materialstärke im Bereich der Stufe sehr klein. Dadurch, dass bei der Fertigung zuerst die Innenseite und im Anschluss die Außenseite der Spitze gedreht wurde, bestand bei einem zu starken Vorschub das Risiko des Abdrehens der Spitze. Selbst wenn dies nicht geschah, konnte die verbleibende Materialstärke zu gering sein, um eine

effektive Kühlung der Eintrittsebene zu gewährleisten. In diesen Fällen begann die Spitze zu glühen.

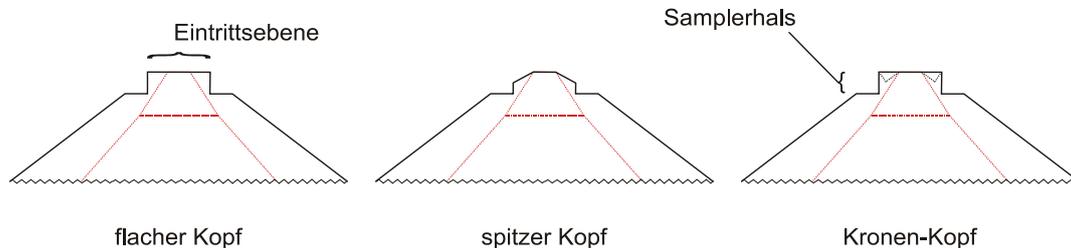


Abb. 4.20 Drei Samplerspitzen-Designs zur Verwendung mit einem Niedrigfluss-ICP.

Unabhängig von dem späteren Einsatz mit der Niedrigfluss-Ionenquelle sollten die Sampler durch Betrieb mit der konventionellen FASSEL-Fackel auf ihre Funktionsfähigkeit getestet werden. Bei Bestehen der Funktionstests könnte hierdurch bei später auftretenden Problemen im Betrieb mit der Niedrigflussquelle differenzierter nach der Fehlerquelle gesucht werden. Ein Fehler könnte primär auf Seiten der Anregungsquelle gesucht werden.

Durch eine Fehlproduktion kam es zu der Anfertigung eines Satzes von Spitzen, die in der Höhe 3 mm zu groß waren. Der Abstand von Sampler und Skimmer war dadurch um diesen Betrag vergrößert worden. Trotz vorheriger Bedenken bzgl. der Machdisk-Position und der damit verbundenen Haltbarkeit des Skimmers bei dem zu großen Sampler-Skimmer-Abstand, wurden die fehlproduzierten Sampler ebenfalls dem Funktionstest unterzogen. Es sollten so Erkenntnisse über die Auswirkung der Vergrößerung des Sampler-Skimmer-Abstands auf die Signalintensität sowie auf die Oxidraten und doppelt geladenen Ionen gewonnen werden.

Bei der Untersuchung der verschiedenen Samplerdurchmesser und Spitzen-Designs wurde eine Multielementlösung bestehend aus 1 µg/L Li, Mg, Co, Y, Ce und Tl, verwendet. Der Probeneintrag erfolgte bei den durchgeführten Untersuchungen mittels vorgeschalteter Aerosoltrocknungseinheit, um über ähnliche Feuchtigkeitsbedingungen im eingetragenen Aerosol

zu verfügen, wie es später im Betrieb mit der Niedrigfluss-Ionenquelle der Fall sein sollte. Die sonstigen Betriebsparameter sind Tab. 4.3 zu entnehmen:

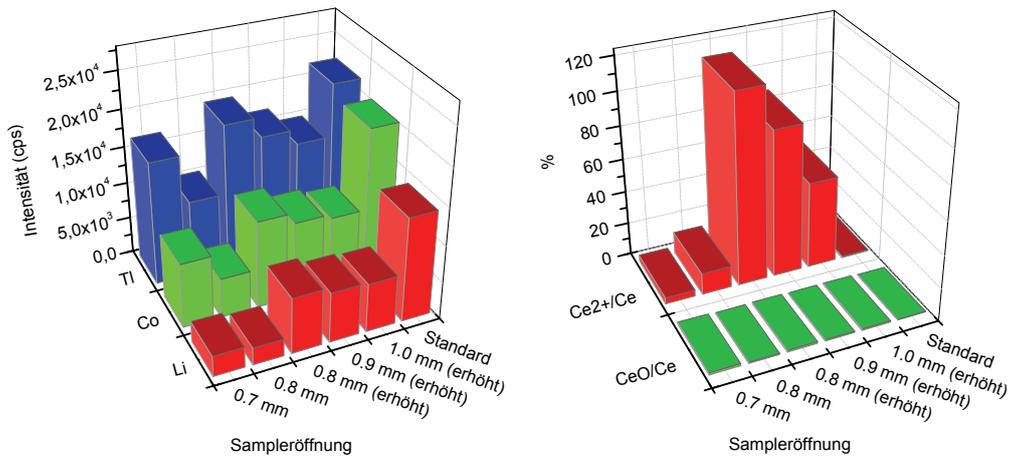
Tab. 4.3 Betriebsparameter des verwendeten FASSEL-Systems.

Parameter	
HF-Leistung / W	1350
Plasmagas / L min ⁻¹	15
Hilfsgas / L min ⁻¹	0,9
Zerstäubergas / L min ⁻¹	0,75
Füllgas / L min ⁻¹	0,12

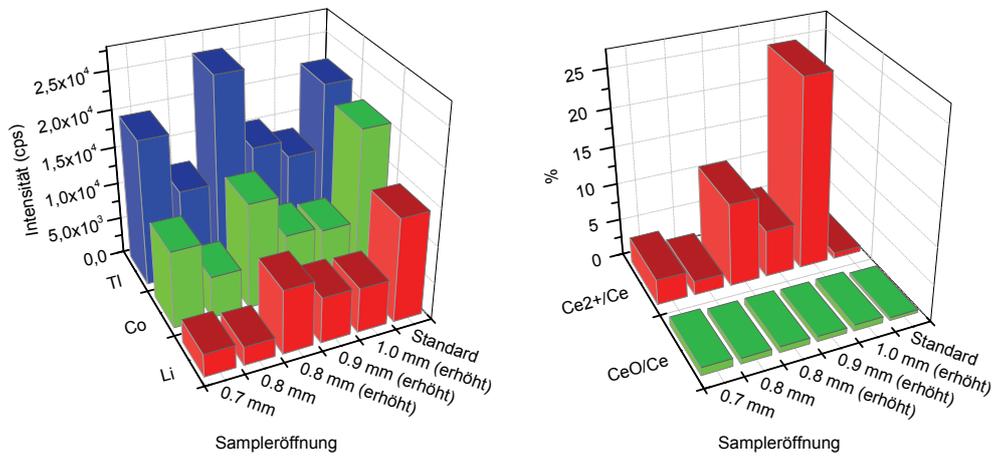
Um eine Vergleichbarkeit zum bestehenden System schaffen zu können, wurde mit einem normalen Ni-Sampler (Durchmesser 1 mm) ein Bezugspunkt geschaffen. Die Betriebsparameter wurden auf diesen Sampler bei einer Distanz von 9,5 mm zwischen Sampler und Fackel optimiert. Diese relativ große Distanz diente zum Schutz der neu entwickelten Sampler, da nicht bekannt war, wie diese sich bei Einwirkung der hohen Temperaturen des Plasmas verhalten. Die Ergebnisse des Funktionstests sind in Abb. 4.21 dargestellt. Für die Sampler normaler Höhe sind dabei diejenigen der Durchmesser 0,7 und 0,8 mm dargestellt, da nur hierbei relevante Ergebnisse gewonnen wurden.

Für alle getesteten Sampler wurden analytisch nutzbare Signalintensitäten erhalten. Je geringer der Blendendurchmesser der Sampler war, desto besser war das analytische Signal. Dies kann damit begründet werden, dass bei Annäherung des Skimmers an die Machdisk, das in der Expansionskammer vorhandene Restgas in den Plasmastrahl vordringt, diesen abkühlt und damit den Skimmerdurchfluss erhöht^[200]. Durch den erhöhten Durchfluss können mehr Ionen detektiert werden.

flacher Kopf



spitzer Kopf



Kronen-Kopf

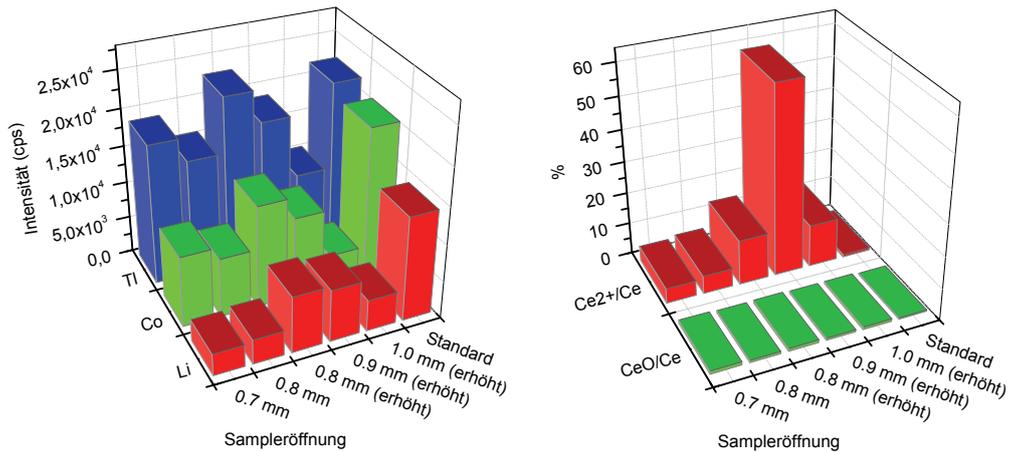


Abb. 4.21 Intensitäten ausgewählter Elemente, Oxidraten und Anteile doppelt geladener Ionen für eine Multielementlösung ($c = 1 \mu\text{g L}^{-1}$) bei unterschiedlichen Samplerspitzengeometrien mit variierenden Durchmessern der Samplerblende (erhöht = 11,5 mm, normale Samplerrhöhe 8,5 mm).

Die im Allgemeinen besten Intensitäten werden, abgesehen vom Standardsampler, bei den Samplern mit dem spitzen Kopf erzielt. Auch für die Oxidraten und doppelt geladenen Ionen werden die besten Ergebnisse bei den spitzen Samplern erhalten. Die Oxidraten bleiben bei allen Typen und Öffnungen auf dem Niveau des Standardsamplers. Ein anderes Bild ergibt sich bei den doppelt geladenen Ionen, die teilweise für das Verhältnis von $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+$ auf bis zu 120 % steigen. Doppelt geladene Ionen gehören zu der Gruppe der spektralen isobaren Interferenzen. Sie werden bei Elementen mit einem niedrigen zweiten Ionisierungspotential^[63, 103, 201, 202], einer niedrigen Summe an erstem und zweitem Ionisierungspotential^[203] oder einer geringen Differenz zwischen erstem und zweitem Ionisierungspotential^[204], beobachtet. Normalerweise ist der Grund für das Auftreten von doppelt geladenen Ionen ein hohes Plasmapotential^[66]. Bei den durchgeführten Messreihen sollte sich das Plasmapotential aufgrund der verwendeten elektrostatischen Abschirmung und der ansonsten gleich bleibenden Bedingungen nicht signifikant verändert haben. Einzig der Abstand zwischen Plasma und Sampler hat sich durch die unterschiedliche Höhe der Sampler verändert. Diese Veränderung sollte keine bedeutsame Änderung des Plasmapotentials hervorrufen.

Für die dennoch auftretenden hohen Raten an doppelt geladenen Ionen könnte eine Nachionisierung durch thermische Elektronen am Skimmer verantwortlich sein. Die Verschiebung der Machdisk durch Veränderung des Samplerdurchmessers und des Sampler-Skimmer-Abstandes kann eine starke Erhitzung des Skimmers bewirken^[70]. Durch die Erhitzung können thermische Elektronen freigesetzt werden, die dann ähnlich einer Sekundärentladung die hohen Raten doppelt geladener Ionen hervorrufen. Es lässt sich dabei allerdings keine Tendenz für eine Verbesserung oder Verschlechterung bei größer bzw. kleiner werdenden Samplerdurchmessern feststellen.

Um für die Raten doppelt geladener Ionen und Oxidraten sowie die Signalintensitäten einen Vergleich zwischen Samplern mit großem Sampler-Skimmer-Abstand und normalen Samplern durchführen zu können, mussten die

Signalintensitäten für die Sampler mit geringerem Abstand ein weiteres Mal gemessen werden. Die Probenahme-Position wurde dabei in z-Achsen-Richtung um die Höhendifferenz der Samplertypen (3 mm) verändert. Exemplarisch für den dann möglichen Vergleich der beiden sich in der Gesamthöhe unterscheidenden Samplertypen ist in Abb. 4.22 der 0,8 mm-Sampler mit spitzem Kopf dargestellt.

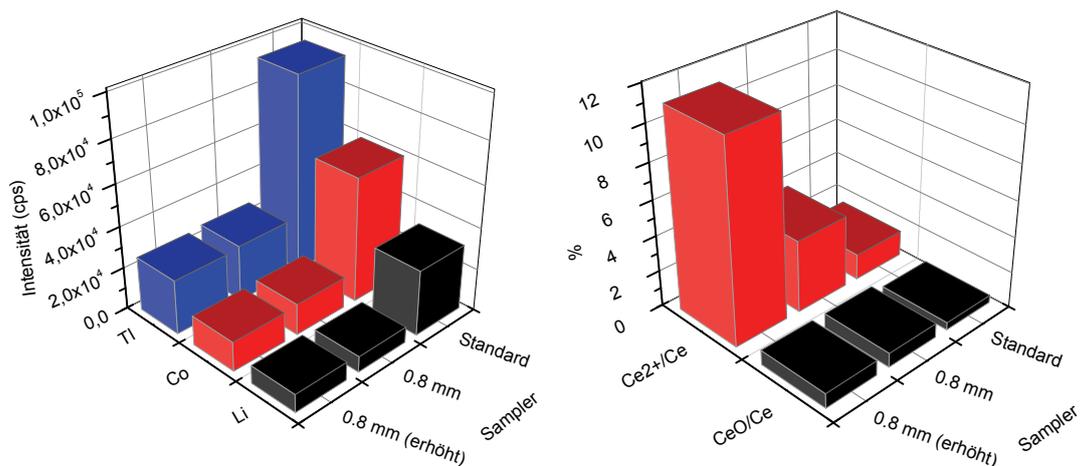


Abb. 4.22 Intensitäten ausgesuchter Elemente ($c = 1 \mu\text{g L}^{-1}$) sowie von Oxiden und doppelt geladenen Ionen für zwei Varianten des neu entwickelten Samplers mit spitzem Kopf im Vergleich mit einem Standardsampler bei identischer Probenahme-Position im Plasma.

Es zeigt sich, dass es bei gleicher Probenahme-Position im Plasma keinen signifikanten Unterschied für die Signalintensität zwischen den beiden Samplertypen gibt. In der Theorie sollte aufgrund von Raumladungseffekten die Ionenpopulation im zentralen Ionenstrahl mit steigender Flugzeit zu leichteren Ionen hin abnehmen. Dieser Effekt hat im vorliegenden Fall allerdings nur einen minimalen Einfluss, da für die beiden Samplertypen fast identische Signalintensitäten erhalten werden. Die durch den größeren Abstand zwischen Sampler und Skimmer veränderte Position der Machdisk liefert auch in diesem Fall eine erhöhte Rate an doppelt geladenen Ionen.

Der Einfluss der verschobenen Machdisk auf den Skimmer bei Betrieb mit der Niedrigfluss-Ionenquelle ist in der Abb. 4.23 dokumentiert.

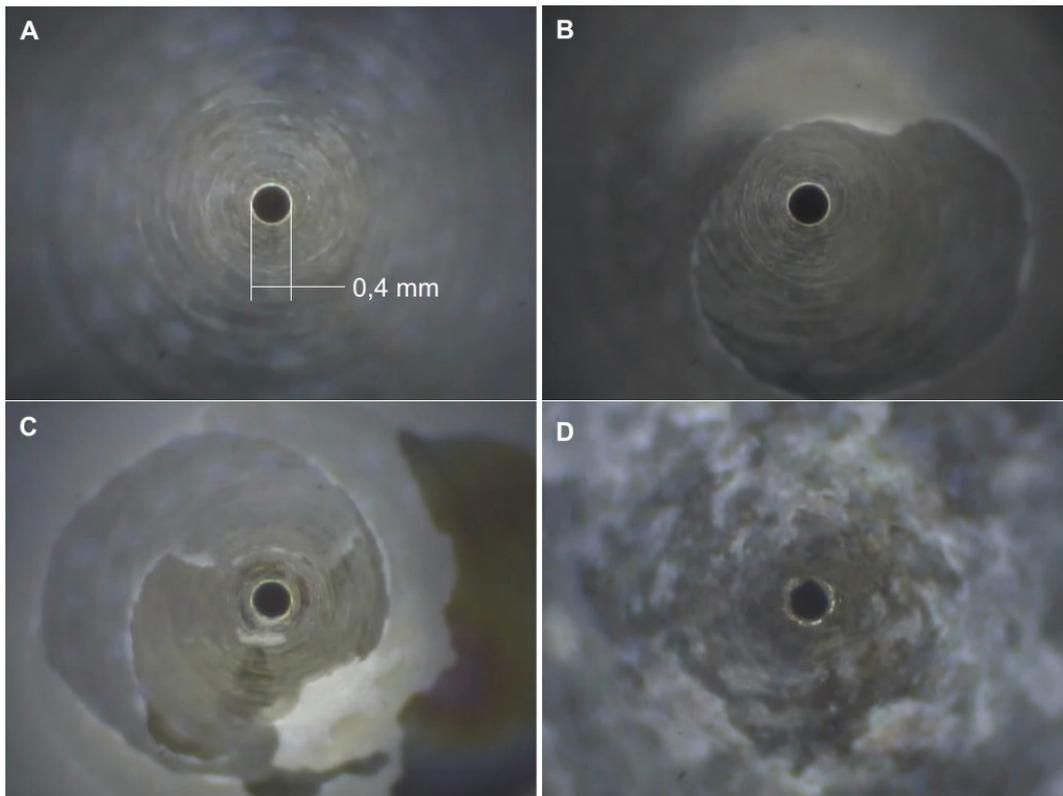


Abb. 4.23 Auswirkungen einer veränderten Machdiskposition auf den Skimmer (A: neuer Skimmer, B: Skimmer nach 4 Betriebsstunden, C: Skimmer nach 8 Betriebsstunden, D: Skimmer nach etwa 300 Betriebsstunden).

Hierbei ist zu erkennen, dass die verschobene Machdisk starke Spuren von Materialablagerungen auf dem Skimmer hinterlässt. Es bildet sich bereits nach kürzester Zeit ein glasartiger Überzug an den Flanken des Skimmers. Dieser Glasüberzug ist auf ablatiertes SiO_2 aus der Fackel zurückzuführen. Die Blendenöffnung des Skimmers verändert sich nicht signifikant. Auch nach etwa 300 Betriebsstunden ist eine gute erhaltene Blendenöffnung zu erkennen. Bei einem Betrieb des Skimmers mit konventioneller Fackel und Sampler werden weiterhin Signalintensitäten, Oxidraten und Raten für doppelgeladene Ionen im Rahmen der Gerätespezifikation des Herstellers erhalten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit einem Sampler, dessen Einlasshöhe der einer normalen Samplerhöhe entspricht kombiniert mit einem spitzen Kopf die besten Ergebnisse erhalten werden. Mit diesen Ergebnissen

wurde für die weiteren Versuche ein Sampler aus Nickel gefertigt. Der Umstieg auf Nickel erfolgte aus Gründen der weiteren Vergleichbarkeit mit normalen Sampleraufbauten. Nickel besitzt eine um $35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ niedrigere Wärmeleitfähigkeit als Messing. Der Sampler erreicht damit im Betrieb höhere Temperaturen, wodurch die Bildung von Oxiden bzw. allgemein polyatomaren Ionen reduziert werden kann. Der im weiteren Verlauf verwendete Sampleraufbau ist in Abb. 4.24 gezeigt.



Abb. 4.24 Vorder- und Rückansicht der Samplerbasis mit eingebauter Ni-Samplerspitze.

4.5.5 Betrieb eines geschlossenen Ionenquellen-Systems

Wie bereits an mehreren Stellen erwähnt ist der eigentlich wünschenswerte Betrieb der Niedrigfluss-Ionenquelle als komplett geschlossenes System mit einigen Problemen behaftet. An dieser Stelle soll deshalb näher auf die nötigen Randbedingungen für den geschlossenen Betrieb eingegangen werden.

Wie eingehend in Kapitel 4.5.3 dargestellt, ist es für den Betrieb einer geschlossenen Fackel-Sampler-Verbindung notwendig, Plasmagas, Plasmagasströme und Interfacebedingungen aufeinander abzustimmen, um eine optimale Ionentransmission zu gewährleisten. Dabei wurde dargestellt, dass die Berechnung des Ansaugvolumens bei einem gegebenen Samplerdurchmesser und einer bekannten Plasmatemperatur an der Samplerspitze mit großen Unsicherheiten bezüglich der Eingangsparameter behaftet ist. ENGELHARD *et al.*

konnten bisher zeigen, dass die Plasmatemperaturen bei einem ähnlichen Niedrigfluss-System für die ICP-OES sehr ähnlich zu denen eines konventionellen ICP-OES^[183] sind. Die Betrachtung in x-y-Richtung ist besonders für eine Charakterisierung eines axial beobachteten ICP-OES geeignet. Bei der ICP-MS, bei der es auf einen relativ kleinen Probenahmebereich im Plasma ankommt, ist allerdings eine genau orts aufgelöste Bestimmung der Temperatur im Plasma nötig. Eine Bestimmung der Temperatur am Ort der Plasmabeprobung wurde für dieses System jedoch noch nicht durchgeführt und ist aufgrund der geschlossenen Geometrie der Fackel auch kaum möglich. Bei einer angenommenen gaskinetischen Temperatur von 5000 K und einer Sampleröffnung von 0,7 mm errechnet sich ein Samplerdurchfluss von 1 L min^{-1} Plasmagas. Dies liegt im Bereich des Gesamtvolumenstromes durch den Entladungszylinder. In einer solchen Situation kann im Fall, dass das Interface einen größeren Volumenstrom ansaugt als die Fackel zuführt, der Druck in der Fackel soweit absinken bis der zugeführte Gesamtgasfluss mit dem Volumenstrom durch die Sampleröffnung übereinstimmt.

In der Umsetzung des Betriebes der Fackel als geschlossenes System ergaben sich mehrere praktische Probleme. Bei der Schließung der Verbindung zwischen Fackel und Sampler kam es immer wieder zum Zusammenbruch der Plasmaentladung aufgrund von Instabilitäten. Da ein großer Teil der vom Generator zur Verfügung gestellten Energie in das Kühlgas und nicht in die Plasmagase eingebracht wurde, war die vom Plasma auf die Samplerspitze übertragene Energie weit geringer als dies im Standardbetrieb der Fall ist. Die niedrigere Temperatur der angesaugten Gase führt aufgrund der mit steigender Temperatur sinkenden Viskosität von Gasen zu einem erhöhten Volumenstrom durch das Interface, welches nicht nur das Pumpensystem belastet, sondern auch zum Eindringen von Außenluft führt. Wurde beim Heranfahren ein gewisser Abstand von Fackel und Sampler unterschritten, durchmischte sich das Plasmagas innerhalb der Fackel mit der Pressluft, was zu einer stark schwankenden eingekoppelten sowie reflektierten Leistung von bis zu 20 % der

eingekoppelten Leistung und einer optisch flackernden Plasmaentladung führt. Durch Erhöhung des Plasmagasstromes konnte die reflektierte Leistung wieder auf ein normales Niveau (1 W) reguliert werden und das Flackern des Plasmas abgestellt werden. Um ein Eindringen von Pressluft zu vermeiden wurde das System dann mit Überdruck geschlossen. Eine Reduzierung des Plasmagases nach Verschluss führte abermals zu stark schwankenden Leistungen. Der Generator konnte wiederholt die Leistung nicht konstant aufrecht erhalten. Brach die Plasmaentladung zu diesem Zeitpunkt zusammen, konnte im Anschluss anhand einer nach innen gewölbten bzw. eingesaugten Fackelwandung die Existenz eines vorherigen Unterdrucks nachgewiesen werden. Wurde die Niedrigfluss-Ionenquelle im geschlossenen Zustand mit einem minimalem Überdruck betrieben, so hatte es nach dem Schließen zunächst den Anschein, dass ein Betrieb unter diesen Bedingungen möglich ist. Nach kurzer Zeit stellte sich jedoch heraus, dass der Überdruck in der Fackel zu groß war und die Fackel anfing, sich aufzublähen. Die Kühlung mittels Pressluft reichte nicht mehr aus, das Quarzglas der Fackelwandung in einem ausreichenden Maß zu kühlen und eine Verformung zu vermeiden.

Die beschriebenen Probleme ließen einen Betrieb im geschlossenen Zustand nicht zu. Es war jedoch möglich, die Verbindung Fackel-Sampler um 0,2 - 0,3 mm zu öffnen und somit den Überdruck innerhalb der Fackel abzubauen und unter diesen Bedingungen einen dauerhaften Betrieb ohne offensichtliche Probleme zu gewährleisten.

4.6 Entwicklung einer 3D-Justiervorrichtung für die Injektorkapillare zur Verbesserung der Ionenausbeute

4.6.1 Überblick

Bei der Entwicklung der Fackel und ihrer Halterung wurde ein großer Nachteil des quasi-geschlossenen Systems deutlich. Beim konventionellen ICP-MS mit

FASSEL-Fackel ist eine Positionsanpassung der Fackel relativ zum Sampler leicht möglich, wodurch eine Optimierung der Signalintensitäten und eine Reduzierung der Raten an polyatomaren und doppelt geladenen Ionen erreicht werden kann. Bedingt durch die Positionierung der Fackel direkt auf der Samplerspitze des neuentwickelten Interfaces war eine Justierung in x-y-Richtung gar nicht und in z-Richtung nur in einem sehr begrenzten Bereich möglich. Die z-Ausrichtung beschränkte sich auf etwa 0,2 - 0,3 mm entlang des Samplerhalses, abhängig von der Fertigungspräzision des Auslassbereiches des Fackelkörpers. Um den Verlust der Bewegungsfreiheitsgrade in x-, y- und z-Richtung zu kompensieren wurde eine Justierungsvorrichtung entwickelt, mit der eine Ausrichtung der Injektorkapillare in drei Dimensionen möglich war.

Bei der Justiervorrichtung handelt es sich um eine Feinmechanik, die am hinteren Ende der Kapillare angebracht ist. Sie besteht aus einer Hülse für die Kapillare mit vier Madenschrauben, die im 90°-Winkel zueinander um die zentral angebrachte Kapillare angeordnet sind. Diese Justiervorrichtung ist vorne zum Plasma bzw. Plasmagaskanal durch einen O-Ring abgedichtet. Dieser O-Ring ist gleichzeitig Auflage- und Drehpunkt für die Ausrichtung der Kapillare in x-y-Richtung. Durch Feinjustierung der Madenschrauben ist es möglich, die Kapillarspitze innerhalb der Fackel auszurichten. Die z-Achsenjustierung erfolgt durch Herein- oder Herausdrehen der Justiervorrichtung innerhalb der Fackelhalterung. Hierbei dichtet ein weiterer O-Ring den Innenbereich der Fackel gegen die Außenluft ab.

Die Abb. 4.25 zeigt einen Querschnitt der um die 3D-Justiervorrichtung für die Injektorkapillare erweiterten Fackelhalterung.

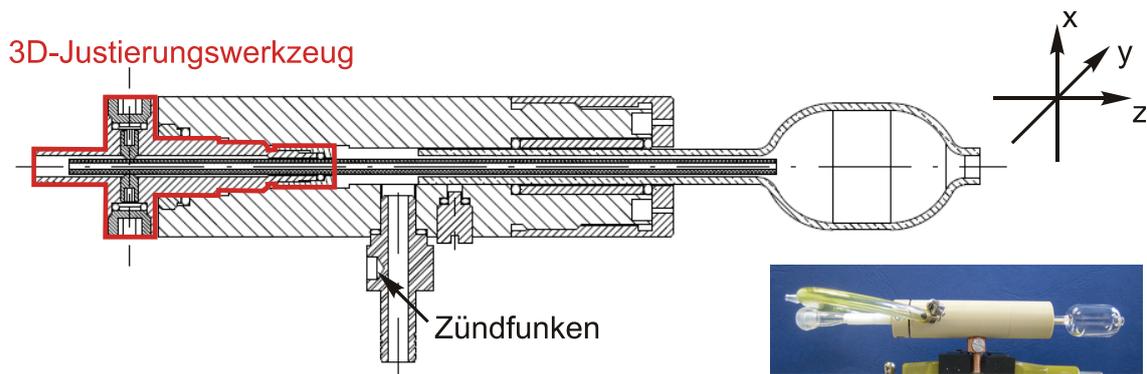


Abb. 4.25 Querschnitt der Fackel und neu entwickelten Fackelhalterung mit 3D-Justiervorrichtung für die Injektorkapillare (Kühlanschlüsse und -leitungen befinden sich in der Ebene davor bzw. dahinter).

Durch die Entwicklung des 3D-Justierwerkzeuges musste bei der dadurch nötigen Umgestaltung der Fackelhalterung im hinteren Teil der Anschluss für die Kühlung neu konzipiert werden. Aufgrund der bis dahin gesammelten Erfahrungen bei der Kühlung der Niedrigfluss-Ionenquelle erfolgte zugunsten einer homogeneren Kühlung der Einbau eines zweiten Pressluftanschlusses. Durch diesen weiteren Anschluss, der auf der dem Ersten gegenüber liegenden Seite der Fackelhalterung lag, erfolgte die Verteilung der Pressluft an den Auslassöffnungen gleichmäßiger, als dies bei der Ausführung mit nur einem Anschluss der Fall war. Die Anschlüsse der Pressluft wurden seitlich an der Fackelhalterung angebracht (Abb. 4.26).

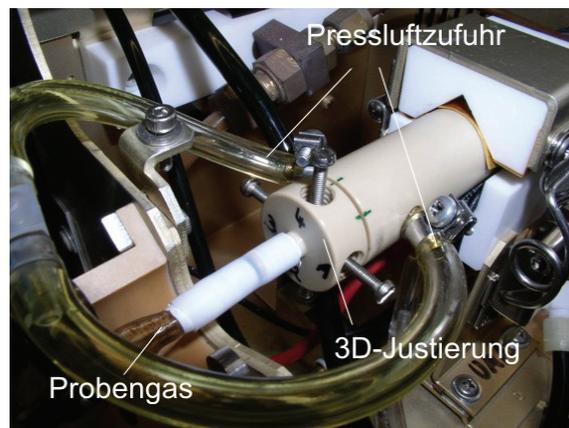


Abb. 4.26 Rückseitenansicht der überarbeiteten Fackelhalterung mit 3D-Justierung und seitlich angeschlossener Pressluftkühlung (Madenschrauben der Justierung ersetzt durch Mikrometerschrauben).

Des Weiteren wurde der Anschluss für die Zündung des Plasmas neu positioniert. Da es bei der Zündung über die Kupferschraube der ersten Version für die Fackelhalterung (vgl. Abb. 4.1) immer wieder zu Problemen bei der Ausbildung des Zündfunken kam, wurde die Zündelektrode in den Anschluss für das Plasmagas integriert. Hierdurch wurde zusätzlich die Materialablation im Inneren der Fackelhalterung durch Funkenüberschläge und damit das Risiko eines Zündfunkendurchschlages in die Pressluftleitung minimiert.

Versuchsaufbau und Betriebsbedingungen Die Zündung des Plasmas wird bei der neuen Halterung über den neuen Plasmagasanschluss aus Kupfer realisiert.

4.6.2 Versuchsaufbau und Betriebsbedingungen

Der Versuchsaufbau zur Bestimmung des Einflusses der x-y-z-Ausrichtung ist in Abb. 4.27 dargestellt und bis auf die Fackelhalterung mit dem in Kapitel 4.4.5 vorgestellten Aufbau zur Optimierung der eingekoppelten Leistung (vgl. Abb. 4.8) identisch. Zur Einstellung der Aerosolfeuchtigkeit wurde 1%ige HNO_3 verwendet. Als Probenvorlage wurden nacheinander Ferrocen und Quecksilber als Feststoff zur Erzeugung eines konstanten Analyteintrages von Eisen bzw. Quecksilber verwendet. Die verwendeten Betriebsparameter für die Ionenquelle sind in Tab. 4.4 aufgelistet. Bei Betrachtung der Gasflüsse ist zu erkennen, dass sie nicht der in Kapitel 4.4.6 errechneten Formel für die maximale Signalintensität folgen. Grund für diese Abweichung ist die zuvor angesprochene Notwendigkeit, die Ionenquelle bei einem geringen Überdruck zu betreiben, um das Eintreten von Pressluft in die Fackel zu vermeiden.

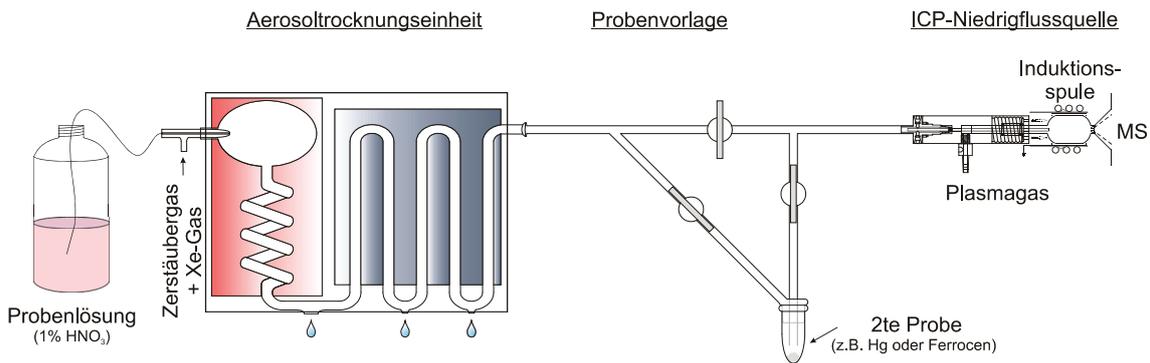


Abb. 4.27 Versuchsaufbau zur Positionsoptimierung der Injektorkapillare in x-, y- und z-Richtung.

Tab. 4.4 Betriebsparameter für die Positionsoptimierung der Injektorkapillare in x-, y- und z-Richtung.

Parameter	Parameter	Parameter	Parameter
HF-Leistung / W	1000	Pressluft / kPa	600
Plasmagas / L min ⁻¹	0,44	Samplertyp	spitz
Zerstäubergas / L min ⁻¹	0,75	Durchmesser der Sampleröffnung / mm	0,7

4.6.3 Einfluss der z-Achsenjustierung der Injektorkapillare

Mittels des Kapillarschubes der z-Achse sollte es ermöglicht werden, die Lage der analytischen Zone soweit zu beeinflussen, dass eine Maximierung der Ionenausbeute am Probenahmeort im Plasma erfolgte.

Für die Justierung und Optimierung der z-Achsenposition wurden zwei Arten von Experimenten durchgeführt. Im ersten Fall (Typ-I-Experiment) wurde das Signal zeitaufgelöst während der Justierung der Kapillare im Verlauf des Experimentes kontinuierlich aufgezeichnet. Bei einer Zugabe von 40 mL min⁻¹ Xenon über das Zerstäubergas wurde die Injektorkapillare durch Drehen der Justierungsmechanik in z-Richtung verschoben. Dabei erfolgte alle 30 Sekunden eine Viertelumdrehung. Dies bedeutete einen Injektorkapillarschub von 0,25 mm. In Abb. 4.28 ist die Aufzeichnung des zeitlichen

Signalverlaufes von vier Wiederholungsmessungen dargestellt. Der maximale Vorschub der Kapillare in Richtung zum Plasma ist limitiert durch ein einsetzendes Glühen der Kapillare bei zu geringem Abstand zum Plasma. Der minimale Abstand, bei dem gerade noch ein Glühen der Kapillare vermieden werden kann wurde durch Vorversuche und optische Bestimmung ermittelt und später nicht mehr unterschritten. Der Gesamtvorschub zwischen maximaler und minimaler Distanz der Kapillarspitze zum Plasma betrug 3,5 mm.

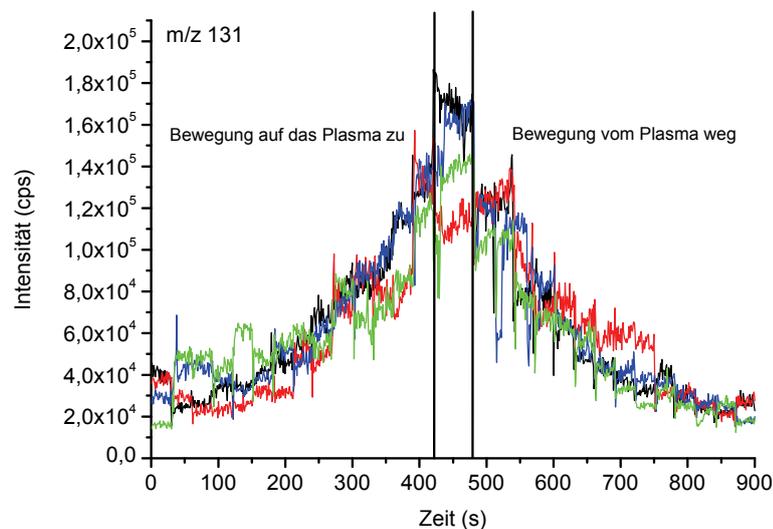


Abb. 4.28 Verlauf der Signalintensitäten für ^{131}Xe während der Bewegung der Injektorkapillare auf das Plasma zu (linke Seite) und vom Plasma weg (rechte Seite), (online-Messungen, vier Wiederholungen).

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der Position, an der die Injektorkapillare so nah wie möglich vor dem Plasma steht, die höchsten Signalintensitäten erreicht werden. Die z-Achsen-Justierung erbrachte eine Steigerung der Signalintensitäten um einen Faktor 7-8.

Um dieses Ergebnis der Intensitätssteigerung zu verifizieren, wurde ein zweites Experiment (Typ-II-Experiment) durchgeführt, bei dem die Einstellung der z-Position der Kapillare und die Datenerhebung in einzelnen diskreten Schritten erfolgte. Für diese Experimente wurden wiederum Ferrocen und Quecksilber in der Probenvorlage verwendet. Analog zum Typ-I-Experiment erfolgte auch hier

der Kapillarenvorschub in Schritten von 0,25 mm. Pro eingestellter Position erfolgte die Aufnahme von 10 Datenpaaren. Wie Abb. 4.29 und Abb. 4.30 zu entnehmen ist, bestätigen diese Experimente den vorherigen Befund, dass die Position der Injektorkapillare einen erheblichen Einfluss auf die Signalintensität der beobachteten Massen hat. Die Betrachtung von Eisen erfolgt über das Isotop ^{57}Fe . Aufgrund eines zu hohen Signaluntergrundes bei ^{56}Fe ist eine Signaländerung bei Kapillarvorschub kaum erkennbar.

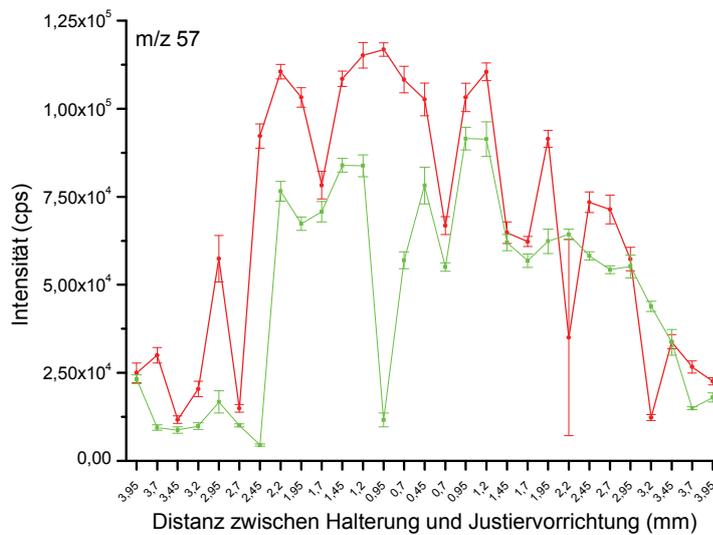


Abb. 4.29 Verlauf der Signalintensitäten für ^{57}Fe aus der Ferrocen-Vorlage bei zwei unabhängigen Typ-II-Experimenten zur Beobachtung der Auswirkung einer z-Achsenjustierung.

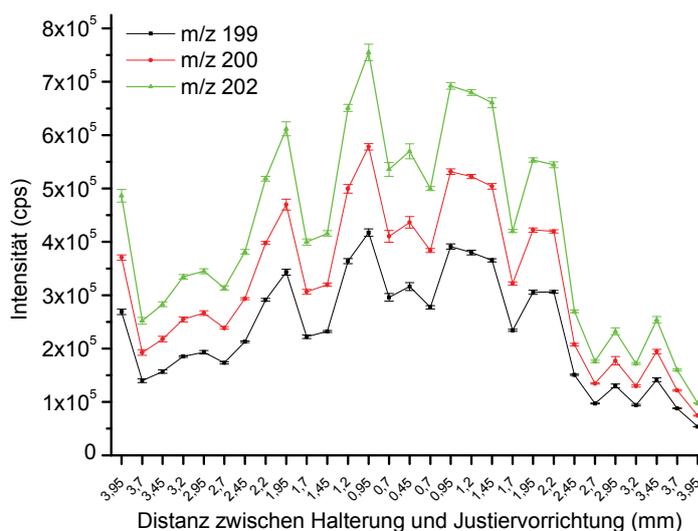


Abb. 4.30 Verlauf der Signalintensitäten für drei Hg-Isotope (^{199}Hg , ^{200}Hg und ^{202}Hg) aus der Vorlage mit elementarem Quecksilber in einem Typ-II-Experimenten zur Beobachtung der Auswirkung einer z-Achsenjustierung.

Die Steigerung der Signalintensitäten ist bei Eisen nicht so deutlich wie es in den vorherigen Experimenten bei Xe der Fall war. Hier wird lediglich ein Signalintensitätszuwachs um den Faktor 4-5 erreicht. Bei Auswertung des Quecksilbersignals ergibt sich auch hier ein Signalanstieg um den Faktor 7-8.

Bei der Betrachtung der Signalverläufe, sowohl in den Typ-I- wie auch in den Typ-II-Experimenten, ist kein kontinuierlicher Anstieg bzw. Abfall bei der Annäherung respektive Entfernung der Kapillare zum Plasma zu erkennen. Vielmehr zeigt der Signalverlauf eine Vielzahl von Minima und Maxima, die in etwa bei jeder vollen Umdrehung des Kapillarschubes auftreten. Wie sich herausstellte wird diese Signalvariation durch die x-y-Position der Injektorkapillarspitze verursacht. Da die Kapillare nicht zu 100 Prozent gerade verläuft, sondern minimal gebogen ist, verursacht der Vorschub in z-Richtung einen gleichzeitigen Ausschlag der Kapillarspitze in x-y-Richtung. Dieser Ausschlag ist trotz anfänglicher Zentrierung der Kapillare im Signalverlauf anhand einbrechender Signalintensitäten bemerkbar.

4.6.4 Einfluss der x-y-Positionierung der Injektorkapillare.

Durch die Justierung der Injektorkapillare in x-y-Richtung soll eine Ausrichtung des Analytkanals bzw. des Ortes der größten Ionendichte auf die Samplerspitze ermöglicht werden. Wie bereits bei der Betrachtung des Einflusses der z-Achsenausrichtung bemerkt worden ist, spielt die x-y-Ausrichtung eine entscheidende Rolle für die erreichbare Signalausbeute.

Als Versuchsaufbau wurde das in Abb. 4.27 gezeigte Setup mit elementarem Quecksilber als Vorlage und einem Xe-Eintrag von 40 mL min^{-1} verwendet. Der Zerstäubergasfluss wurde um diesen Betrag reduziert, um vergleichbare Bedingungen zu gewährleisten. Ziel war die Durchführung eines RSM-Experimentes, wofür bei optimaler z-Achsenposition neun fest definierte Positionen (Abb. 4.31) mit der Injektorspitze eingestellt und die Intensitäten für ^{129}Xe und ^{202}Hg auf diesen Positionen gemessen wurden.

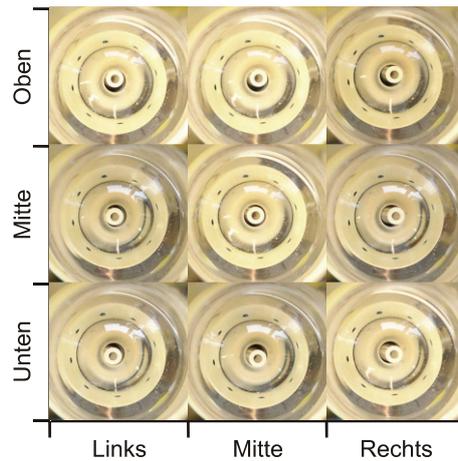


Abb. 4.31 Neun Kapillarpositionen für die Untersuchung des Einflusses der x-y-Ausrichtung der Injektorkapillare (Perspektive: Sicht vom Sampler in Richtung (Fackelhalterung)).

Als Ergebnis wurden die in Abb. 4.32 dargestellten Intensitätsprofile erhalten. Es ist deutlich zu erkennen, dass die höchsten Intensitäten bei einer zentrierten Injektorkapillare erhalten werden.

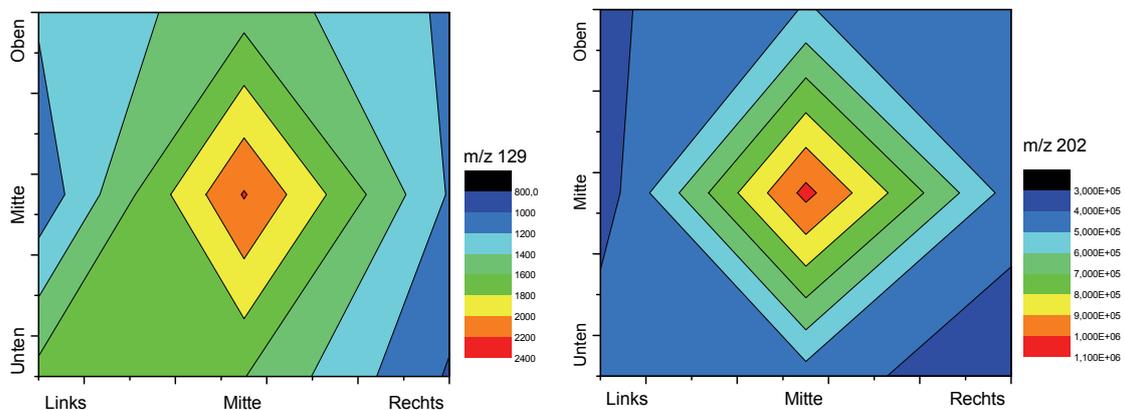


Abb. 4.32 Signalintensitäten für ^{129}Xe (links) und ^{202}Hg (rechts) in Abhängigkeit von der Spitzenposition der Injektorkapillare.

Nicht erkennbar in dieser Darstellung ist das Verhalten zwischen den eingestellten Positionen, welche jeweils die Extremposition der Injektorkapillare darstellen. Da alle Flanken vom mittleren Maximum abfallen, können eventuelle Zwischenmaxima zwischen den eingestellten Extrempositionen nicht erkannt

werden. Um zu überprüfen, ob solche Zwischenmaxima vorhanden waren, wurden zwei weitere Versuche durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde, jeweils ausgehend von einer zentrierten Kapillarposition, eine vorher definierte Strecke zwischen Mittelpunkt und Rand abgefahren. Das während der Kapillarbewegung erhaltene Signal wurde aufgezeichnet. Die Messreihe wurde exemplarisch für die in Abb. 4.33 dargestellten Verschiebewege durchgeführt. Dabei wurden keine Nebenmaxima gefunden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die zentrierte Position der Injektorkapillare die höchste Signalintensität liefert.

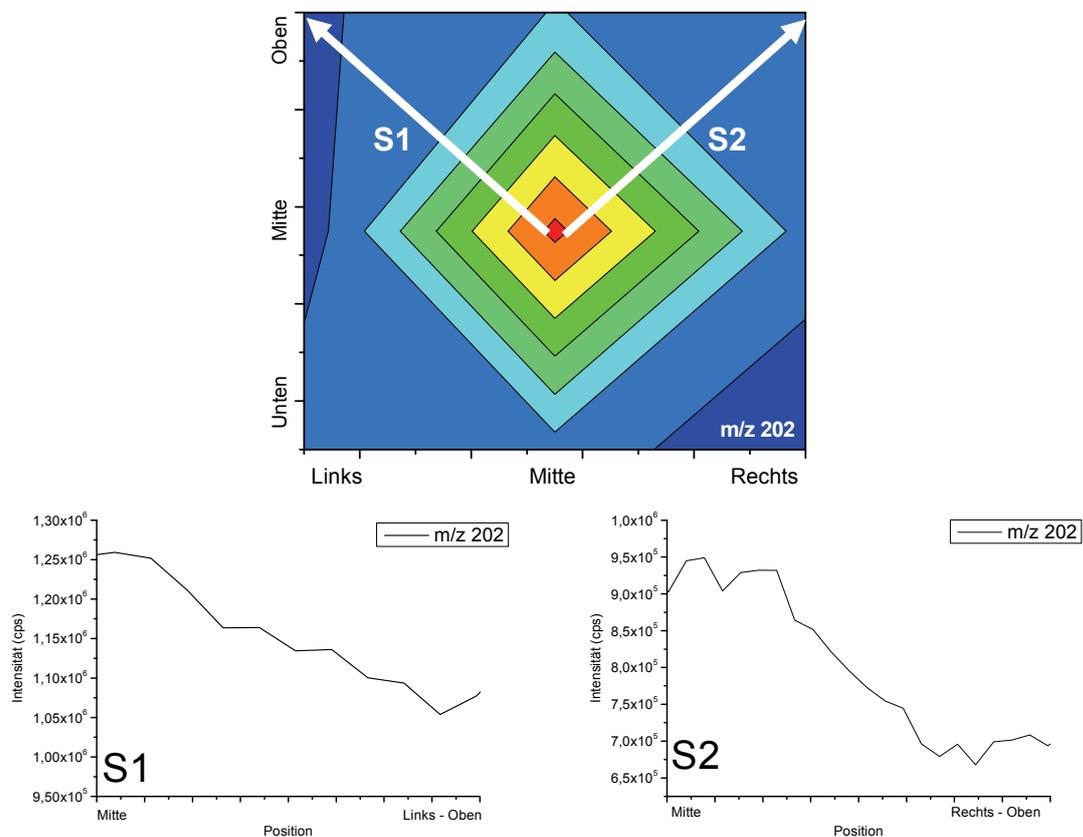


Abb. 4.33 Verifizierung des Optimums bei zentraler x-y-Ausrichtung der Injektorkapillare (Überprüfung auf eventuelle Nebenmaxima).

Unerwarteter Weise konnten mittels des durchgeführten RSM-Versuches weitere Erkenntnisse zum Zündverhalten der Fackel gewonnen werden. Während bei zentrierter Kapillare die Zündung des Plasmas spontan bei Eintritt

des Zündfunkens in den Spulenbereich erfolgte, war der Zündvorgang bei dezentrierter Kapillare wesentlich schwieriger und erforderte an den Positionen mit maximalem Ausschlag der Kapillarspitze eine deutlich längere Zündphase von bis zu 15 Sekunden mit stehendem Zündfunken im Einkopplungsbereich der Spule. Die Beobachtungen waren für alle Positionen bei der verwendeten Fackel reproduzierbar. Zurückgeführt werden kann diese gehemmte Zündung auf einen ungünstigen Verlauf der Stromlinien im Inneren der Fackel.

4.7 Diskussion der Ergebnisse

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Entwicklung einer neuartigen Ionenquelle für die ICP-MS vorgestellt, die im Gegensatz zur konventionellen ICP-MS bei einer um ein Drittel reduzierten Leistung und einem stark reduzierten Gesamtargonfluss betrieben werden kann. Die maximalen Signalintensitäten werden bei einem Gesamtgasfluss von $1,25 \text{ L min}^{-1}$ erhalten. Dabei wurde für die Aufteilung des Argonstroms auf das Plasma- und das Zerstäubergas eine Verteilungsfunktion ermittelt, die sich in guter Näherung für alle beobachteten Elemente übertragen lässt.

Die Reduzierung des Gesamtargonstromes wurde hauptsächlich dadurch ermöglicht, dass die Kühlung des Entladungszylinders, für welche in der konventionellen Fackel der größte Anteil des Argonflusses Verwendung findet, einem externen Pressluftstrom übertragen wurde. Eine quantitative Bestimmung dieses Pressluftstromes steht wegen fehlender Messinstrumente für derart hohe Gasflüsse noch aus. Zur reproduzierbaren Einstellung wurden stattdessen der Vordruck sowie die Geschwindigkeit der Pressluft verwendet, welche gemessen werden konnten.

Das Problem der Sekundärentladung bei induktiv gekoppelten Plasmen in Verbindung mit der Massenspektrometrie wurde für die neu entwickelte Ionenquelle erfolgreich durch den Einsatz einer elektrostatischen Platin-Abschirmung behoben. Der Effekt des elektrostatischen Abschirmens von

induktiv gekoppelten Plasmen ist auch in der Literatur bisher nicht umfassend diskutiert worden. Dies ist somit ein Ansatzpunkt für eine weitere Optimierung.

Das neu entwickelte System zeigt im gegenwärtigen Entwicklungsstand eine nur geringe Toleranz gegenüber dem Eintrag von Wasser in das Plasma auf. Durch die Betrachtung des Verhaltens bei Eintrag von geringen Mengen feuchten Aerosols konnte beobachtet werden, in welcher Form der Eintrag von Wasser Einfluss auf die Signalintensität nimmt. Es konnte ein drastischer Signalabfall eines Xe-Signals schon bei der geringsten Menge an Feuchtigkeit im zugeführten Probenaerosol beobachtet werden, der auch durch Veränderung der Plasmabedingungen nicht kompensiert werden konnte und einen deutlichen Hinweis darauf gibt, dass eventuell noch bessere Signalintensitäten bei weiterer Reduktion des Eintrages von Wasser zu erwarten sind.

Hauptursache für die in der konventionellen ICP-MS auftretenden Interferenzen sind die in das Plasma eindringenden Bestandteile der umgebenden Luft. Zur Verringerung dieser Interferenzen wurde ein Konzept entworfen, das eine direkte Ankopplung der Fackel an den Interfacebereich des Massenspektrometers und somit einen Ausschluss der Umgebungsluft zulässt. Für diese Art der Ankopplung wurden verschiedene Samplertypen mit verschiedenen Spitzen und Durchmessern entworfen und auf ihre Funktionalität überprüft. Dabei stellte sich heraus, dass eine Abweichung im Abstand zwischen Sampler und Skimmer kaum Einfluss auf die erreichbaren Signalintensitäten, wohl aber auf die Rate der doppelt geladenen Ionen hat. Allerdings wird durch die Abstandsänderung und durch die Veränderung des Durchmessers der Sampleröffnung die Position der Machdisk innerhalb der Expansionskammer verändert. Dies wiederum hat Auswirkung auf die Haltbarkeit des Skimmers. Trotz einiger Einbußen in der analytischen Leistungsfähigkeit konnte ein Samplertyp mit einem verringerten Blendendurchmesser für die weiteren Versuche ermittelt werden. Der angestrebte, komplett geschlossene, dauerhafte Betrieb der Ionenquelle konnte

bis zum jetzigen Zeitpunkt aufgrund unstabiler Betriebsbedingungen nicht erfolgen. Eine Kompromisslösung zeigt, dass ein Betrieb der Ionenquelle mittels Abschirmung der Außenluft trotzdem möglich ist und verwertbare analytische Signale erhalten werden.

Die mit dem Aufsetzen der Fackel auf den Sampler verlorenen Freiheitsgrade zur Positionsoptimierung wurden durch die Entwicklung einer 3D-Justiervorrichtung für die Injektorkapillare zurückgewonnen. Es konnte gezeigt werden, wie essenziell eine möglichst zentrale Position der Injektorkapillare mit möglichst geringem Abstand vom Plasma für eine optimale Ionenausbeute ist.

Kapitel 5

Bestimmung der analytischen Leistungsdaten für die Ultrapurenanalytik

5.1 Überblick

Im folgenden Kapitel wird die analytische Charakterisierung der entwickelten Ionenquelle mit einem geringen Argonverbrauch für die ICP-MS beschrieben. Zur Charakterisierung der Ionenquelle werden folgende analytische Parameter näher betrachtet:

- das Untergrundsignal,
- die Langzeitsignalstabilität,
- die Empfindlichkeit,
- die Kurzzeitstabilität sowie
- der linearer dynamischer Arbeitsbereich und
- die Nachweisgrenzen für ausgewählte Elemente.

Abschließend erfolgt zur Qualitätsbeurteilung der neuen Ionenquelle die Analyse von Referenzmaterial.

Für einen möglichen Einsatz der Ionenquelle in der Speziationsanalytik (s. Kapitel 6) und die damit notwendige schnelle Detektion der von der Säule eluierenden Analyten wird zusätzlich das Anspruchs- und Auswaschverhalten der Ionenquelle diskutiert.

5.2 Betriebsbedingungen

Die gewählten Betriebsbedingungen für die neuentwickelte Niedrigflussionenquelle beruhen auf den Kenntnissen und Ergebnissen, die während der Entwicklung (s. Kapitel 4) erzielt wurden. Während der Plasmagasstrom auf einen festen Wert von $0,42 \text{ L min}^{-1}$ eingestellt wurde, erfolgte eine Optimierung der Gasflüsse für den Zerstäuber sowie ein Makeup-Gas. Das Makeup-Gas wurde dabei hinter der Aerosoltrocknungseinheit angeschlossen und diente dazu, den Probegasstrom auf einen bestimmten Volumenstrom einzustellen. Dabei kann das Zerstäubergas auf die optimalen Arbeitsbedingungen des Zerstäubers eingestellt und der nötige Probegasfluss mit dem Makeup-Gas auf die für das ICP-MS optimalen Bedingungen aufgefüllt werden. Die durch die Optimierung erhaltenen Betriebsbedingungen für das Niedrigfluss-System sowie für das Referenzsystem sind in Tab. 5.1 aufgeführt.

Tab. 5.1 Betriebsparameter für die Niedrigflussquelle und das Referenzsystem mit Probeneintrag über ApexQ.

Parameter	Niedrigflussquelle	FASSEL-Fackel
Leistung / W	1000	1350
Plasmagas / L min^{-1}	0,42	15
Hilfsgas / L min^{-1}	-	0,9
Zerstäubergas / L min^{-1}	0,72	0,69
Makeup-Gas / L min^{-1}	0,13	0,12
Pressluft / kPa	600	-

Die für die Validierung verwendeten Betriebsbedingungen wurden arbeitstäglich mit einem Multielementstandard bestehend aus Li, Mg, Co, Y, Ce und Tl ($c = 1 \mu\text{g L}^{-1}$) überprüft.

5.3 Untergrundsignal der Ionenquelle

In Abb. 5.1 ist für das Niedrigflussquellen- und ein FASSEL-ICP-MS-System das jeweils bei einem Eintrag von 1 % HNO₃ gemessene Untergrundmassenspektrum dargestellt.

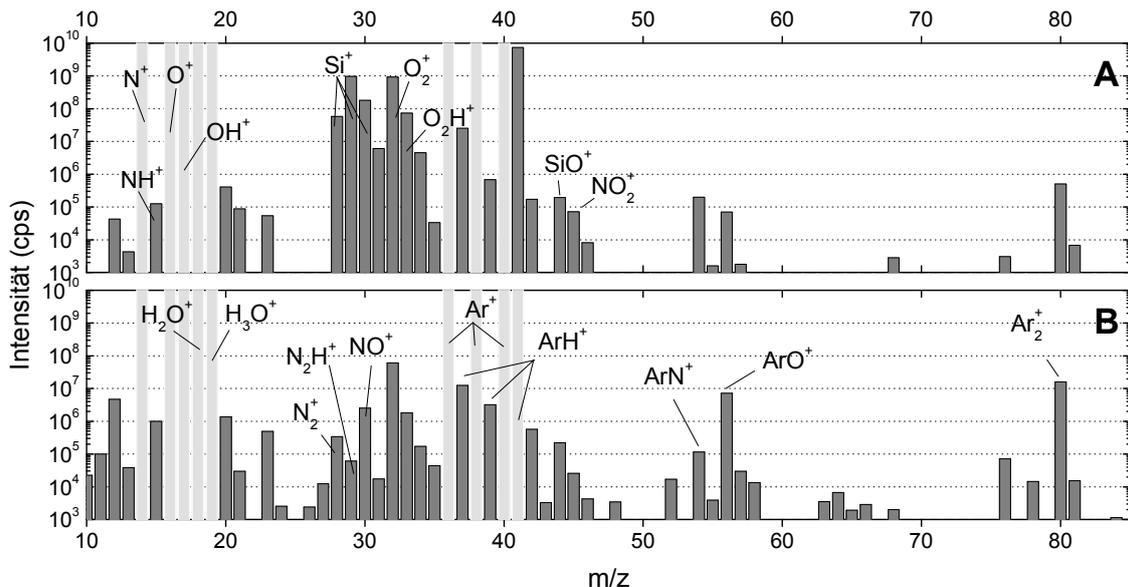


Abb. 5.1 Untergrundmassenspektren (m/z 10 - 85) von Niedrigflussquelle (A) und FASSEL-Fackel (B) bei Eintrag von 1 % HNO₃ über eine Aerosoltrocknungseinheit.

Das Spektrum ist in dem für die Speziationsanalytik interessantesten Elementbereich von m/z 10 - 85 angezeigt. Zusätzlich sind in diesem Bereich auch die häufigsten spektralen Interferenzen zu beobachten (vgl. Kapitel 2.5). Ausgeblendete m/z-Verhältnisse sind grau hinterlegt. Hierbei handelt es sich um m/z-Verhältnisse, bei denen die Massen ein für den Detektor zu hohes Signal aufweisen. Zum Schutz des Detektors ist für einige m/z-Verhältnisse aus diesem Grund ein automatischer Hardwarelock im System integriert. Die m/z-Verhältnisse 14 und 16-19 werden aufgrund der im Proben aerosol vorhandenen und durch die Umgebungsluft eingetragenen Stickstoff-, Sauerstoff- und Wasseranteile ausgeblendet. Für die Isotope von Argon (³⁶Ar, ³⁸Ar und ⁴⁰Ar) gilt dasselbe.

Der Hauptunterschied zwischen beiden Systemen sind die im Spektrum der Niedrigfluss-Ionenquelle auffallend hohen Signale für Sauerstoff- und Stickstoffkomponenten. Die Anregung von Argon bzw. die Messung der entsprechenden Signalintensitäten erfolgt im neu entwickelten System nicht in dem Maße, wie es bei der konventionellen ICP-MS der Fall ist. Die auftretenden Argonsignale sind weniger intensiv. Das $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ Signal ist ebenso wie das ArH^+ Signal im Spektrum der Niedrigflussionquelle weniger präsent als im Spektrum der FASSEL-Fackel. Die Verhältnisse zwischen ArN^+ und ArO^+ scheinen ansatzweise umgekehrt derer im konventionellen Betrieb zu sein. Es ist eine deutliche Abnahme an Signal für ArO^+ zu erkennen.

Die höchsten im Niedrigfluss-System auftretenden Signale resultieren aus Stickstoff, Sauerstoff und Stickoxiden sowie aus Silizium. Da deren Massen alle auf denselben m/z-Verhältnissen beobachtet werden, ist es schwierig, zwischen einzelnen Gründen für die hohen Intensitäten zu differenzieren. Betrachtet man Stickstoff, Sauerstoff und die Stickoxide, so sind die auftretenden Besonderheiten typisch für sogenannte „kalte“ Plasmabedingungen^[188]. Erhöhte Siliziumintensitäten könnten auf eine Ablation der inneren Fackelwandung durch das Plasma zurückzuführen sein. Warum allerdings das entsprechende Signal für SiO^+ nicht entsprechend erhöht ist, bleibt unklar. Einen eindeutigen Hinweis auf den Abtrag von Silizium geben auch die Gebrauchsspuren auf den in Abb. 5.2 dargestellten Samplerspitzen.



Abb. 5.2 Verschiedene Samplerspitzen nach unterschiedlichen Betriebszeiten mit der Niedrigfluss-Ionenquelle (A: Ø 0,7 mm, 2 h; B: Ø 0,7 mm, 10 h; C: Ø 1,0 mm, 5 h (alle Samplerdesigns: Spitzer Samplerkopf)).

Alle verwendeten Samplerspitzen zeigten unabhängig von Durchmesser oder von der Spitzengeometrie nach einer gewissen Laufzeit Ablagerungen von Siliziumdioxid auf der Ober- und Innenfläche. Die Stärke der Ablagerung war dabei abhängig von Durchmesser und Alter der Samplerspitze. Mit steigendem Alter und kleiner werdendem Durchmesser setzte sich die Spitze schneller zu. Eine Reinigung ohne Beschädigung der Spitzen war in den meisten Fällen mittels eines dünnen Drahtes aus einem Litzenleiter möglich.

5.4 Langzeitstabilität

Für die Beobachtung der Langzeitstabilität wurden die Elementsignale einer Multielementlösung von Li, Mg, Co, Y, Ce und Tl über einen Zeitraum von 20 Minuten kontinuierlich gemessen. Abb. 5.3 zeigt den Verlauf für die m/z-Verhältnisse von $^{59}\text{Co}^+$, $^{89}\text{Y}^+$ und $^{205}\text{Tl}^+$.

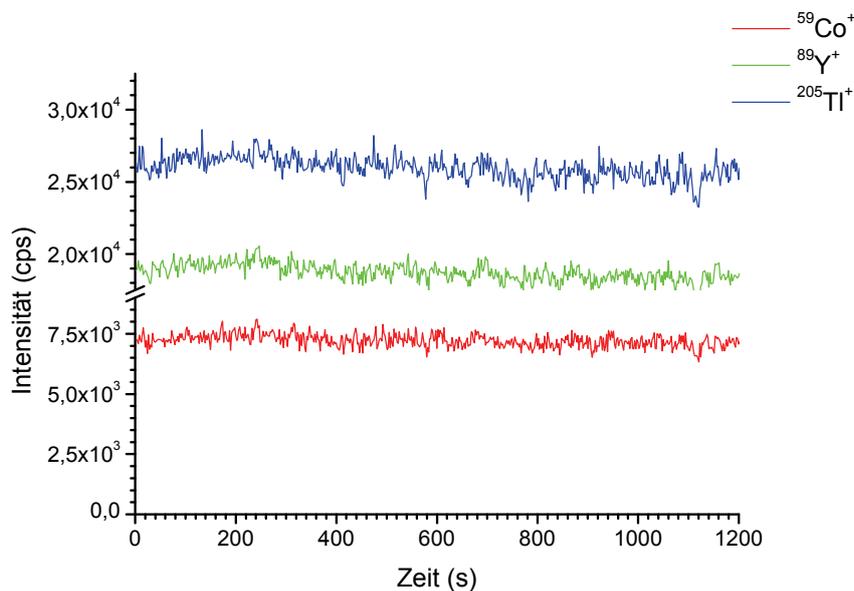


Abb. 5.3 Langzeitsignalstabilität (25 min) für $^{59}\text{Co}^+$, $^{89}\text{Y}^+$ und $^{205}\text{Tl}^+$ ($c = 1 \mu\text{g L}^{-1}$).

Es zeigt sich eine gute Signalstabilität für alle beobachteten Elemente. Eine Drift der Signale wird nicht beobachtet. Die relative Standardabweichung über den betrachteten Zeitraum beträgt 3,8 % für ^{59}Co , 3,2 % für ^{89}Y und 3,0 % für

^{205}Tl . Diese Stabilitätswerte sind ähnlich mit denen, die für ein FASSEL-System erhalten werden. Des Weiteren ist zu erkennen, dass gegebenenfalls auftretende leichte Signalschwankungen sich auf alle Signale gleichmäßig verteilen. Dies ist wichtig für den Einsatz von internen Standards bei der Kalibration des Systems, weil in diesem Fall davon ausgegangen werden darf, dass der interne Standard den gleichen Schwankungen unterliegt wie die Analyten. Nur dann ist eine entsprechende Korrektur gültig.

Neben den Elementsignalen wurden auch die Stabilitäten der Signale von polyatomaren Interferenzen sowie derer von doppelt geladenen Ionen überprüft. Abb. 5.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Interferenzen anhand der Signale von $^{140}\text{Ce}^+$, $^{140}\text{Ce}^{2+}$ und $^{156}(\text{CeO})^+$.

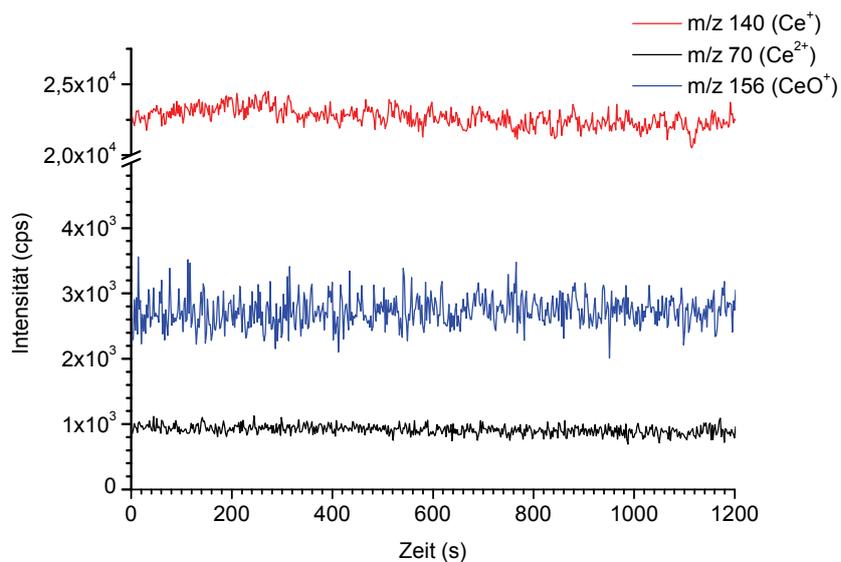


Abb. 5.4 Langzeitsignalstabilität (20 min) für $^{140}\text{Ce}^+$, $^{140}\text{Ce}^{2+}$ und $^{156}(\text{CeO})^+$ ($c_{\text{Ce}} = 1 \mu\text{g L}^{-1}$).

Anhand des Cer-Signals spiegelt sich die gute Signalstabilität über den betrachteten Zeitraum wider (RSD 2,9%). Ebenfalls auf einem stabilen Niveau bleiben die beobachteten Interferenzen. Ihre relative Standardabweichung beträgt 7,7 % für $^{140}\text{Ce}^{2+}$ und 8,5 % für $^{156}(\text{CeO})^+$.

5.5 Ansprech- und Auswaschverhalten

Für die Verarbeitung schnell aufeinander folgender Signale wie sie z.B. die Gaschromatographie liefert, ist es notwendig, dass die Niedrigfluss-Ionenquelle ausreichend schnell auf diese transiente Probenezuführung reagieren kann. Das entsprechende Probeneintragssystem (Zerstäuber und Sprühkammer) muss so ausgelegt sein, dass kurze Stabilisierungs- und Auswaschzeiten ermöglicht werden. Bei zu langer Auswaschzeit und damit zu langer Verweilzeit des Analyten innerhalb der Sprühkammer kann es zur Signalverbreiterung und Signalüberschneidung kommen. Um die Eigenschaften der neu entwickelten Ionenquelle bezüglich der Zeit bis zur Signalstabilisierung nach einer Änderung der Analytkonzentration zu testen, wurden einerseits die Quelle und andererseits das verwendete Probensystem separat untersucht.

Zur Überprüfung der Quelle wurde kurz vor Eintritt in die Fackel Xenon ($\approx 5 \text{ mL min}^{-1}$) zum Probengasstrom zugemischt. Mittels eines Magnetventils war es möglich, diesen Gasstrom schnell an und ab zu schalten. Da das Xenon nur die Fackel inklusive Plasma passierte, war eine alleinige Betrachtung der Auswaschzeit der Fackel möglich. Die Ansprech- und Auswaschzeit der Fackel ist größtenteils von der Geschwindigkeiten des Zerstäubergases und der damit verbundenen Verweilzeiten des Analyten im Plasma abhängig.

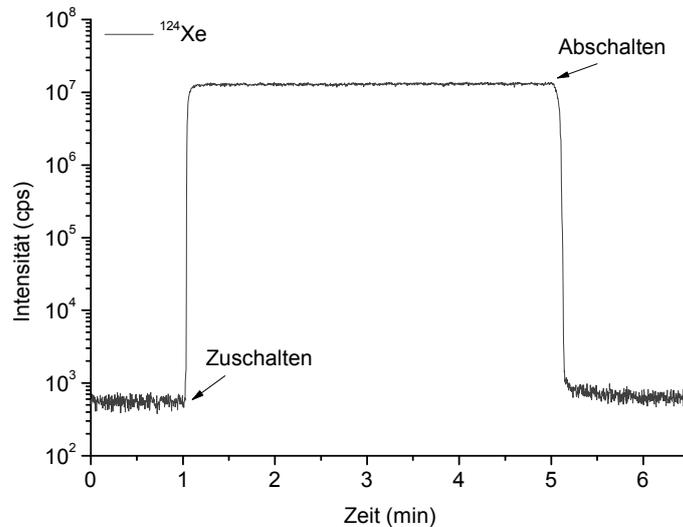


Abb. 5.5 Ansprechverhalten der Niedrigfluss-Ionenquelle auf Signaländerung beim Zu- bzw. Abschalten eines Xe-Gasflusses (Alleinige Betrachtung der Fackel).

Wie Abb. 5.5 zeigt, wurde bei Zugabe von Xenon eine Signaländerung innerhalb von 2 Sekunden angezeigt. Nach Zuschalten des Xenons dauerte es etwa 10 Sekunden, bis ein stabiles Signal erhalten wurde. Beim Abschalten des Xenons ist ebenfalls ein direktes Ansprechen im Sinne des spontanen Rückgangs des Xe-Signals festzustellen. Die Stabilisierung des Signals dauert mit 15 Sekunden etwas länger als beim Zuschalten. Dies kann auf eine geringfügige Durchmischung des Xenons mit dem Plasmagas und ein dadurch verzögertes Auswaschverhalten hindeuten. Wie SCHEFFER *et al.* zeigen konnten, sind die Ansprech- und Auswaschzeiten für die Niedrigfluss-Fackel der ICP-OES ähnlich mit denen der konventionellen ICP-OES-Fackel^[185]. Die Dauer bis zur Signalstabilisierung wird dabei durch die Art der Sprühkammer bestimmt. Dieses Ergebnis wurde für die Untersuchung der Niedrigfluss-Fackel der ICP-MS übernommen.

Bei der Überprüfung des Ansprechverhaltens des Probeneintragssystems wurde das für die neuentwickelte Ionenquelle verwendete ApexQ mit einer Sprühkammer nach SCOTT verglichen. In beiden Systemen wurde derselbe Zerstäuber verwendet. Bei der Überprüfung wurde eine LC-ICP-MS Kopplung

mit konventioneller FASSEL-Fackel verwendet. Hierbei wurde das LC-System (1200 Series, Agilent Technologies Inc.; Santa Clara, Kalifornien, USA) ohne chromatographische Säule benutzt. Es diente dazu, einen konstanten Probenfluss von $300 \mu\text{L min}^{-1}$ an 1 % HNO_3 -Lösung zu erzeugen. In diesen Fluss wurden $10 \mu\text{L}$ As-Standard ($c = 500 \mu\text{g L}^{-1}$) injiziert. Die Wahl des beobachteten Elementes ist unabhängig vom Ansprech- und Auswaschverhalten des Probeneintragssystems und erfolgte unspezifisch. Das Signal wurde transient aufgezeichnet. Es wurden 10 Wiederholmessungen pro Probeneintragssystem durchgeführt. Die für die beiden Systeme erhaltenen, gut reproduzierbaren Signale sind in Abb. 5.6 dargestellt. Bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen ist ein deutlicher Unterschied im Ansprechverhalten der beiden Systeme zu erkennen.

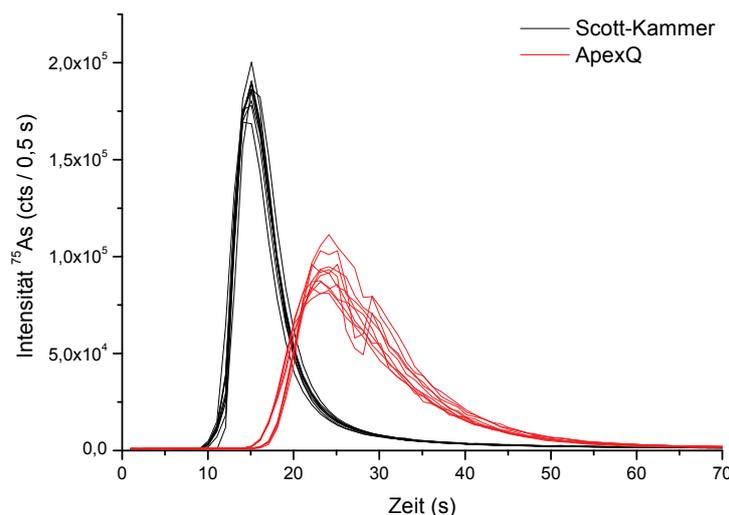


Abb. 5.6 Ansprech- und Auswaschverhalten zweier Probeneintragssysteme bei Injektion von $10 \mu\text{L}$ As-Lösung ($c = 500 \mu\text{g L}$) in einen kontinuierlichen Laufmittelfluss.

Die routinemäßig in der ICP-MS verwendete Sprühkammer nach SCOTT zeigt einen Signalanstieg bei etwa 10 Sekunden. Der Peak erreicht nach 15 Sekunden seine maximale Intensität von $\approx 3,6 \cdot 10^5$ cps. Die Auswaschzeit beträgt im Anschluss etwa 30 Sekunden bevor das Signalniveau vom Start wieder erreicht wird. In Summe wird hier eine Peakbreite von 35 Sekunden

erhalten. Das bei der Niedrigflussquelle verwendete Aerosoltrocknungssystem ApexQ zeigt ein stark abweichendes Verhalten von dem der Sprühkammer nach SCOTT. Hier erfolgt der Signalanstieg erst nach 15 Sekunden und erreicht nach 25 Sekunden sein Maximum bei $\approx 1,6 \cdot 10^5$ cps. Zu diesem Zeitpunkt ist der Peak der Referenzsprühkammer bereits auf 10 % seiner maximalen Signalintensität zurück gefallen. Das Signal des ApexQ-Peaks benötigt weitere 30-35 Sekunden, um wieder auf die Anfangsintensitäten zurückzufallen. Die Signaldurchlaufzeit beträgt bei diesem Probeneintragssystem knapp 45 Sekunden.

Der Vergleich der beiden Systeme lässt darauf schließen, dass mit dem konventionellen System annähernd doppelt so gute Nachweisgrenzen für transiente Signale erhalten werden können, als dies beim Aerosoltrocknungssystem der Fall ist. Zwar ist das Gesamtvolumen beider Systeme identisch (200 mL), jedoch ist die zu passierende Strecke bei der Sprühkammer nach SCOTT wesentlich kürzer und die Interaktionsfläche zwischen Aerosol und Sprühkammerwandung somit deutlich kleiner. Für die Kopplung der Niedrigflussquelle an flüssigchromatographische Systeme bedeutet dieses Ergebnis, dass einige Einschränkungen bei der chromatographischen Auflösung in Kauf genommen werden müssen. Eine derartige Kopplung ist im Fall der verwendeten Analytkonzentrationen erst dann sinnvoll bzw. möglich, wenn die zu trennenden Verbindungen eine etwa doppelt so große Retentionszeitdifferenz aufweisen als bei der Verwendung einer konventionellen Sprühkammer.

Die separat für die Fackel und für das Probeneintragssystem erhaltenen Ergebnisse wurden abschließend gemeinsam betrachtet. Dafür wurde die Multielementlösung IV mit einer Konzentration von $10 \mu\text{g L}^{-1}$ abwechselnd mit einer 1 % HNO_3 -Lösung gemessen. Das Signal wurde dabei transient aufgezeichnet, um das Ansprech- und Auswaschverhalten des Systems zu beobachten (Abb. 5.7). Die Signalintensitäten der dargestellten Elemente sind repräsentativ für alle im Multielementstandard enthaltenen Elemente.

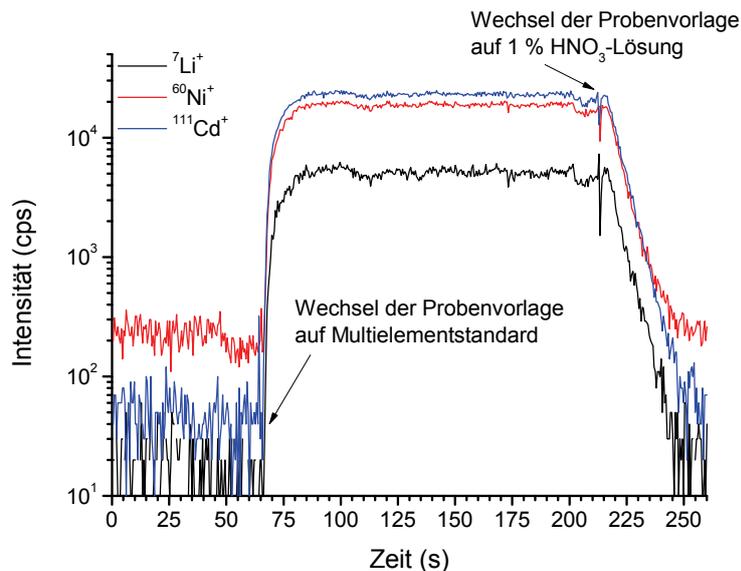


Abb. 5.7 Transientes Signal bei Verwendung der Niedrigflussionenquelle in Verbindung mit der ApexQ-Aerosoltrocknung für ${}^7\text{Li}^+$, ${}^{60}\text{Ni}^+$ und ${}^{111}\text{Cd}^+$ während eines Probenwechsels von 1 % HNO_3 auf eine Multielementlösung IV ($c = 10 \mu\text{g L}^{-1}$) und zurück.

Versuchsbedingt zeigt sich dabei der genaue Startpunkt des Auswaschvorganges anhand eines kurzzeitigen Signaleinbruches vor Abfall des Signals. Dieser negative Peak wird durch die Luftblase, die beim Wechseln der Probenvorlage angesaugt wird, verursacht.

Wie aus Abb. 5.7 zu erkennen ist, sind die Ansprechzeit und die Auswaschzeit identisch mit den Zeiten bei der einzelnen Beobachtung des ApexQ. Eine Verringerung der Konzentration scheint somit keine Verringerung der Auswaschzeit zu bewirken. Die Auswaschzeit scheint in diesem Fall nicht nur abhängig von den verwendeten Gasflüssen zu sein, sondern ebenfalls wie oben bereits erwähnt von der für die Probe zurückzulegenden Strecke. Für eine Verbesserung der Auswaschzeiten und damit verbunden einer schnelleren Signaldetektion bei Kopplung mit flüssigchromatographischen Systemen ist die Entwicklung kleinerer Aerosoltrocknungssysteme für die Niedrigflussionenquelle nötig.

Da bei der Kopplung zwischen gaschromatographischen Systemen und der neu entwickelten Ionenquelle kein Probeneintragssystem mit Zerstäuber und

Sprühkammer benötigt wird, ist den Ergebnissen zufolge mit keinen Signalverzögerungen oder Memoryeffekten zu rechnen.

5.6 Analytische Leistungsdaten

An dieser Stelle erfolgt die Betrachtung ausgewählter analytischer Leistungsparameter. Dies sind die Nachweisgrenze, die Empfindlichkeit, die Kurzzeitstabilität und der lineare dynamische Messbereich. Die Bestimmung der Nachweisgrenze erfolgt in Bezug auf einen internen Standard, um System- und Verfahrensfehler (Signalschwankung, Ansaugprobleme, Verdünnungsfehler etc.) ausgleichen zu können.

Die Nachweisgrenzen können nach dem von BOUMANS entwickelten 3σ -Kriterium^[205, 206] bestimmt werden:

$$NWG = \frac{3 \cdot RSD_{UG} \cdot I_{UG} \cdot c_S}{100 \cdot (I_S - I_{UG})} \quad [5]$$

mit I_{UG} und RSD_{UG} als die Intensität und die relative Standardabweichung des Untergrundes einer 1 % HNO_3 -Lösung. I_S repräsentiert die Signalintensität des für die Berechnung verwendeten Standards mit der Konzentration c_S . Mit Hilfe dieser Formel ist eine Bestimmung der Nachweisgrenze durch Messung der Intensitäten von Blindwert und einer beliebigen Konzentration möglich. Diese Art der Bestimmung von Nachweisgrenzen ist auch unter dem Begriff der Leerwertmethode bekannt.

Um eine höhere Präzision bei der Bestimmung der Nachweisgrenzen zu erhalten, kann die Ermittlung über eine Kalibrationsreihe erfolgen. In Gleichung [6] kann der Term

$$\frac{(I_S - I_{UG})}{c_S} = S \quad [6]$$

mit der Empfindlichkeit S (*sensitivity*) gleichgesetzt werden. Die Empfindlichkeit ist gleich der Steigung der Kalibrationsgeraden. Des Weiteren kann die relative Standardabweichung durch die absolute Standardabweichung SD ersetzt werden, wobei gilt

$$RSD = \frac{SD \cdot 100}{I_{UG}}. \quad [7]$$

Gleichung [6] lässt sich demnach schreiben als

$$NWG = \frac{3 \cdot SD_{UG}}{a}. \quad [8]$$

Durch diese Art der Bestimmung wird ein Kompromiss aus der weit verbreiteten Bestimmung nach BOUMANS und den Vorgaben der deutschen Industrienorm DIN 32645^[207] eingegangen. Bei der DIN 32645 wird zur Bestimmung der Nachweisgrenze eine 10-Punkt-Kalibration innerhalb der ersten Konzentrationsdekade oberhalb der Nachweisgrenze sowie deren Vertrauensband zugrunde gelegt.

Die Kalibration erfolgte mit dem Multielementstandard XIII (15 Elemente in unterschiedlichen Konzentrationen) der Firma Merck KGaA. Aus der Stammlösung wurde eine Standardlösung (1:1000) mit 1 % (v/v) HNO₃ und doppelt destilliertem Wasser erstellt. Aus dieser Standardlösung erfolgte die weitere Verdünnung (1:10 - 1:100) der 10 Kalibrationsstandards in äquidistanten Konzentrationsabständen mit 1 % (v/v) HNO₃, zweifach destilliertem Wasser und ¹⁰³Rh ($c = 1 \mu\text{g L}^{-1}$) als internem Standard (IS).

Ein Vergleich der durch die Kalibration erhaltenen Nachweisgrenzen sowie der Empfindlichkeit und der Kurzzeitstabilität für die Niedrigflussquelle (NFQ) mit der konventionellen FASSEL-Fackel ist in Tab. 5.2 dargestellt. Die Ergebnisse der konventionellen Fackel sind zur Vergleichbarkeit ebenfalls mit der ApexQ-Aerosoltrocknungseinheit erzielt worden.

Tab. 5.2 Vergleich der Kurzzeitstabilität, Empfindlichkeit und Nachweisgrenzen zwischen Niedrigflussionennequelle (NFQ) und konventioneller FASSEL-Fackel.

Isotop	RSD _S ^a / %		Empfindlichkeit / cps µg ⁻¹ L		NWG ^b / µg L ⁻¹	
	FASSEL	NFQ	FASSEL	NFQ	FASSEL	NFQ
⁹ Be	1,1	13,9	105400	179	0,001	0,025
²⁷ Al	1,8	15,4	408600	1304	0,015	0,044
⁵¹ V	1,1	11,5	545600	4128	0,001	0,007
⁵³ Cr	1,0	14,6	48490	426	0,007	0,035
⁵⁵ Mn	1,1	11,3	604600	4412	0,001	0,020
⁵⁶ Fe	1,0	6,5	583100	- ^c	2,500	0,550
⁵⁷ Fe	0,9	2,6	10860	511	0,160	0,580
⁵⁹ Co	1,9	12,2	470200	4889	0,001	0,002
⁶⁰ Ni	1,0	12,0	106600	1178	0,003	0,014
⁶³ Cu	1,8	36,8	244800	2943	0,025	0,280
⁶⁶ Zn	2,2	13,6	63300	609	0,019	0,046
⁷⁵ As	1,2	9,9	55190	1167	0,004	0,014
⁸² Se	3,9	10,8	3751	52	0,081	0,100
¹¹¹ Cd	1,5	12,1	61950	1068	0,001	0,003
²⁰² Hg	4,1	9,0	15340	910	0,015	0,027
²⁰⁶ Pb	1,2	8,9	441800	11004	0,028	0,003
ISTD ¹⁰³ Rh	1,2	6,3	661000	12000	n.b.	n.b.

^a Relative Standardabweichung des Absolutwertes der höchsten verwendeten Konzentration.

^b Berechnung der Nachweisgrenzen über den Quotienten der Signale Isotop / IS (¹⁰³Rh).

^c Steigung negativ; Nähere Informationen im Text.

Die relative Standardabweichung wurde aus 10 Messungen des höchsten Kalibrationsstandards bestimmt. Die bei der neu entwickelten Ionenquelle zu beobachtenden starken Schwankungen sind systembedingt und auf einen sich zusetzenden Sampler zurückzuführen (vgl. Kapitel 5.3). Für die meisten Elemente ist die Empfindlichkeit der Niedrigfluss-Ionenquelle um einen Faktor 100 kleiner als bei der konventionellen FASSEL-Fackel. Die hohe Empfindlichkeit des konventionellen Systems ist zum Teil auf die Aerosoltrocknung

zurückzuführen. Der Hersteller ESI verspricht bei Einsatz seines Gerätes eine Empfindlichkeitssteigerung um den Faktor 3 - 10. Diese Angabe relativiert die erzielten Empfindlichkeiten für das FASSEL-System geringfügig.

Der Vergleich der Nachweisgrenzen zeigt, dass mit dem neu entwickelten System nur geringfügig höhere Nachweisgrenzen erzielt werden. Die Werte der Nachweisgrenzen für das Niedrigflusssystem befinden sich überwiegend in derselben Größenordnung mit den Werten des konventionellen Systems. In beiden Fällen wurden die Nachweisgrenzen durch Verwendung eines internen Standards ermittelt. Der Vergleich mit den von SCHEFFER veröffentlichten Daten^[15] zeigt eine deutliche Verbesserung der Nachweisgrenze des weiterentwickelten Systems.

Tab. 5.3 Vergleich der Nachweisgrenzen von konventioneller Fackel, neu entwickelter Niedrigflussionenaquelle (NFQ) und den Literaturwerten für eine Niedrigflussquelle.

Isotop	NWG ^a / $\mu\text{g L}^{-1}$		NWG / $\mu\text{g L}^{-1}$	Isotop	NWG ^a / $\mu\text{g L}^{-1}$		NWG / $\mu\text{g L}^{-1}$
	FASSEL	NFQ	NFQ - Lit. ^[15]		FASSEL	NFQ	NFQ - Lit. ^[15]
⁹ Be	0,001	0,025	- ^b	⁶⁰ Ni	0,003	0,014	n.a. ^c
²⁷ Al	0,015	0,044	- ^b	⁶³ Cu	0,025	0,280	0,46
⁵¹ V	0,001	0,007	9,3	⁶⁶ Zn	0,019	0,046	0,86
⁵³ Cr	0,007	0,035	4,2 (⁵² Cr)	⁷⁵ As	0,004	0,014	1,7
⁵⁵ Mn	0,001	0,020	- ^b	⁸² Se	0,081	0,100	39
⁵⁶ Fe	2,500	0,550	- ^b	¹¹¹ Cd	0,001	0,003	1,5
⁵⁷ Fe	0,160	0,580	- ^b	²⁰² Hg	0,015	0,027	- ^b
⁵⁹ Co	0,001	0,002	0,36	²⁰⁶ Pb	0,028	0,003	0,45

^a Berechnung der Nachweisgrenzen über das Verhältnis Isotop / interner Standard (¹⁰³Rh).

^b Wert in der Literaturstelle nicht angegeben.

^c Untergrundschwankungen aufgrund einer Sekundärentladung lassen keine Berechnung zu.

Trotz der geringeren Empfindlichkeit und der stark schwankenden Signalintensitäten (Kurzzeitstabilität) des neuen Systems ist es durch

Verwendung eines internen Standards möglich, Nachweisgrenzen im mittleren bis unteren ng L^{-1} -Bereich zu erhalten.

Die Vorteile des internen Standards werden bei der Ermittlung der Nachweisgrenze für ^{56}Fe deutlich. Im Normalfall steigt die Signalintensität eines Analyten proportional mit der Konzentration des Analyten in der Probe. Aufgrund eines stattfindenden Signalverlustes durch das Verschließen des Samplers mit ablatiertem SiO_2 ergeben sich für die lokalen Empfindlichkeiten bei niedriger und hoher Konzentration der Analyten unterschiedliche Werte. Die Unterschiede sind für viele Analyten nur minimal, weshalb sie in der über den gesamten Kalibrationsbereich berechneten Empfindlichkeit kaum merkbar sind. Der Signalverlust für ^{56}Fe ist im Verlauf der Kalibration ist allerdings geringfügig größer als die Signalzunahme durch steigende Analytkonzentration. Dadurch bedingt ergibt sich rechnerisch eine negative Empfindlichkeit. Da auch die Empfindlichkeit des IS durch das Verschließen des Samplers sinkt, kann mittels der Quotientenbildung aus ^{56}Fe -Signal / IS-Signal die negative Empfindlichkeit für ^{56}Fe ausgeglichen und eine positive Empfindlichkeit für den Quotienten erhalten werden. Um den entstehenden Fehler durch den Verschluss des Samplers mit SiO_2 auszugleichen wurde die Quotientenbildung für alle Analyten durchgeführt und die Nachweisgrenze anhand der jeweiligen Empfindlichkeit des Quotienten Analyt-Signal / IS-Signal berechnet.

Linearer dynamischer Messbereich

Eine wichtige Eigenschaft der konventionellen ICP-MS ist die Möglichkeit, über weite Konzentrationsbereiche zu kalibrieren. Der Arbeitsbereich kann 7 bis 9 Größenordnungen betragen.

Der lineare dynamische Messbereich der neu entwickelten Ionenquelle wurde für Cobalt ($m/z = 59$) sowie für Cadmium ($m/z = 111$) in Anlehnung an die DIN 38402 A51^[208] eingehender bestimmt. Dies erfolgte durch Kalibration im oberen Konzentrationsbereich des angenommenen dynamischen Messbereiches. Die Auswertung der Kalibration erfolgte mittels linearer

Regression und polynominaler Regression 2. Grades. Zur Sicherstellung der Linearität wurde der statistische F-Test durchgeführt^[208].

Des Weiteren wurde der Multielementstandard IV (CertiPur[®], 1000 mg L⁻¹, Merck KGaA) mehrmals zehnfach verdünnt, um eine Messreihe zu erhalten, die einen Konzentrationsbereich von über acht Dekaden abdeckte. Für die einzelnen Elemente erfolgte dann die Beurteilung des dynamischen Messbereichs aufgrund der Abweichung der Regressionsgraden von 1 bei doppeltlogarithmischer Auftragung der Intensitäten gegen die Konzentrationen. In einer solchen doppeltlogarithmischen Darstellung hat jede auf der Basis von 1:10-Verdünnungen erstellte Kalibrationsgerade eine Steigung von 1. Eine Abweichung von diesem idealen Wert 1 bedeutet, dass der lineare Zusammenhang zwischen dem erhaltenen Analytsignal und der Konzentration nicht mehr gegeben ist. Ein Wert kleiner 1 ist dabei ein Anzeichen für Signalverlust bei höheren Konzentrationen. Dieser Signalverlust kann durch Matrixeffekte in der Probe, wie z.B. steigender Salzgehalt und dadurch bedingte Veränderung der Anregungs- und Ionisierungseigenschaften des Plasmas, hervorgerufen werden. Liegt der Wert für die Steigung der Regressionsgerade oberhalb von 1 ist dies beispielsweise ein Indiz für eine Verbesserung der Anregungsbedingungen. Die Ergebnisse, der für die neue Ionenquelle graphisch bestimmten linearen Arbeitsbereiche ausgewählter Elemente, sind in Tab. 5.3 dargestellt.

Tab. 5.3 Linear dynamischer Messbereich.

Isotop	niedrigste Konzentration ^a / $\mu\text{g L}^{-1}$	Größenordnungen	Steigung Regressionsgerade ^b	SD Steigung	R
⁷ Li	1	6	0,98	0,007	0,9998
⁵⁵ Mn	0,1	5	0,93	0,031	0,9955
⁵⁹ Co	0,01	6	0,95	0,020	0,9992
⁶⁰ Ni	0,1	6	0,85	0,030	0,9938
⁶⁹ Ga	0,01	6	0,95	0,025	0,9965
¹¹¹ Cd	0,01	7	0,87	0,035	0,9901
²⁰⁹ Bi	0,01	6	0,97	0,004	0,9999

^a Niedrigste Konzentration, die für die Ermittlung des linear dynamischen Messbereiches verwendet wurde.

^b bei doppeltlogarithmischer Auftragung der Intensitäten gegen die Konzentration

Die Ergebnisse wurden durch Kalibration mit dem oben beschriebenen Multielementstandard über den gesamten Konzentrationsbereich erzielt (vgl. Abb. 5.8). Die angeführten Steigungen der Regressionsgeraden geben zusammen mit dem Regressionskoeffizienten Auskunft über die Güte des linear dynamischen Messbereichs. Je näher die in einer log/log-Auftragung ermittelte Steigung der Kalibrationsgeraden dabei am Wert 1 liegt, umso sicherer kann von einem linearen Messbereich ausgegangen werden.

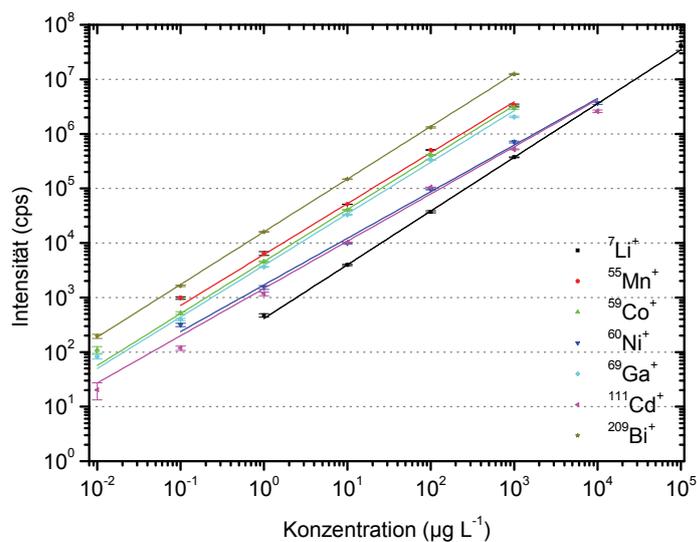


Abb. 5.8 Bestimmung des linear dynamischen Messbereiches durch Kalibration mit einem Multielementstandard über acht Größenordnungen.

Wie sich anhand der Auswertungen zeigen lässt, gibt es zwischen den einzelnen Elementen große Unterschiede in der Linearität des dynamischen Messbereichs. So zeigen die Werte für ${}^7\text{Li}$, ${}^{55}\text{Mn}$, ${}^{59}\text{Co}$, ${}^{69}\text{Ga}$ und ${}^{209}\text{Bi}$ einen über sechs Größenordnungen annähernd linearen Messbereich. Die Werte für ${}^{60}\text{Ni}$ und ${}^{111}\text{Cd}$ hingegen weichen stark von der Linearität ab. Da der Fehler eher elementspezifisch als systembedingt ist, lassen sich die beobachteten Abweichungen vom Idealfall durch Matrixeffekte erklären. So nimmt mit steigender Konzentration auch der Salzgehalt in den Kalibrationstandards zu. Das kann zu Signalverlusten sowie zur Bildung von Interferenzen führen, die ihrerseits das analytische Signal beeinflussen und somit die Abweichungen der Regressionsgeraden vom Idealfall erklären. Für die Elemente, bei denen der lineare Arbeitsbereich sich durch den Signalverlust stark beschränkt, gilt es vor jeder Messung eine neue Kalibration des angestrebten Arbeitsbereiches durchzuführen, um die Linearität in diesem Bereich zu überprüfen.

Für den linear dynamischen Messbereich der nach DIN 38402 näher betrachteten Elemente ${}^{59}\text{Co}$ und ${}^{111}\text{Cd}$ wurde für beide Elemente durch Kalibration im oberen Konzentrationsbereich ein linearer Bereich über 7 Größenordnungen ermittelt. Es besteht somit eine gute Übereinstimmung zwischen der graphischen und der statistischen Methode zur Ermittlung des linear dynamischen Messbereiches.

5.7 Analyse von zertifiziertem Referenzmaterial

Um die Anwendbarkeit der neu entwickelten Niedrigflussquelle für den Einsatz bei Realproben zu untersuchen, wurde das Referenzmaterial NIST 1643e „Trace elements in water“ analysiert. Dabei sollten die Wiederfindungsraten für die einzelnen Analyten einen Aufschluss über die Güte der angewandten Bestimmungsmethode geben. Die Bestimmung erfolgte durch externe Kalibration mit der Multielementlösung IV (CertiPur[®], Merck KGaA). Wegen der hohen Salzfracht konnte das Referenzwasser nicht direkt gemessen werden. Zur Probenvorbereitung wurde die Probe 1:50 verdünnt. Dazu wurden 1 mL

Probe mit 0,5 mL HNO₃ (65 %, suprapur) versetzt und nach Zugabe des internen Standards ¹⁰³Rh (c = 1 µg L⁻¹) mit Wasser auf 50 mL aufgefüllt. Es erfolgte ein Ansatz von 3 Referenzproben. Die Analyseergebnisse sind in Tab. 5.4 aufgelistet.

Tab. 5.4 Analyse von zertifiziertem Referenzmaterial.

Isotop	NIST 1643e ^a	Probe ^b	Regressions- koeffizient	Wieder- findung
	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹		
⁷ Li	17,4 ± 1,7	21,8 ± 2,0	0,9979	125
²⁸ Al	141,8 ± 8,6	128,4 ± 6,1	0,9985	91
⁵³ Cr	20,4 ± 0,24	13,3 ± 0,7	0,9783	65
⁵⁵ Mn	38,97 ± 0,45	35,8 ± 1,1	0,9997	92
⁵⁶ Fe	98,1 ± 1,4	137,1 ± 23,7	0,9807	140
⁵⁹ Co	27,06 ± 0,32	24,9 ± 0,9	0,9999	92
⁶⁰ Ni	62,41 ± 0,69	58,9 ± 1,8	0,9983	94
⁶³ Cu	22,76 ± 0,31	19,6 ± 1,2	0,9967	86
⁶⁶ Zn	78,5 ± 2,2	69,3 ± 15,4	0,9999	88
¹⁰⁷ Ag	1,062 ± 0,075	1,0 ± 0,1	0,9988	90
¹¹¹ Cd	6,568 ± 0,073	6,8 ± 0,1	0,9990	103
¹³⁷ Ba	544,2 ± 5,8	512,7 ± 14,6	0,9999	94
²⁰⁵ Tl	7,445 ± 0,096	8,4 ± 0,3	0,9999	113
²⁰⁸ Pb	19,63 ± 0,21	17,0 ± 0,7	0,9996	87
²⁰⁹ Bi	14,09 ± 0,15	14,1 ± 0,5	0,9998	100

^a Elementgehalte lt. Zertifikat, bestimmt mit ICP-MS

^b Dreifachbestimmung mit n = 10 Messungen

Wie anhand der Wiederfindung zu erkennen ist, streuen die analysierten Elementgehalte sehr stark um die zertifizierten Elementgehalte. Zur Beurteilung der Güte der Wiederfindungsrate wurde ein Student T-Test durchgeführt^[209]. Dieser T-Test gibt Auskunft darüber, ob ein Analysenwert signifikant vom Referenzwert abweicht. Auf der Basis des T-Testes weichen bis auf die

Ergebnisse für ^{28}Al , ^{66}Zn , ^{107}Ag und ^{209}Bi , alle anderen Analyseergebnisse signifikant vom Referenzwert ab.

Ein Problem bei der durchgeführten Analyse bestand trotz der Verdünnung im zu hohen Salzgehalt der Probe. Damit verbunden ist eine Signaldepression (Quenching), die zu Unterbefunden führt. Dabei kommt es vor allem in der ersten Reihe der Übergangsmetalle zu deutlichen Abweichungen vom zertifizierten Elementgehalt. Eine weitere Verdünnung des vorliegenden Referenzmaterials und damit eine Reduzierung des Salzgehaltes konnte nicht durchgeführt werden, da hierbei die Bestimmungsgrenzen der Analyten unterschritten worden wären. Dadurch hätte keine quantitative Analyse mehr erfolgen können.

5.8 Diskussion der Ergebnisse

Es wurde gezeigt, dass die neuentwickelte Niedrigfluss-Ionenquelle für die Analyse von Referenzmaterial mit Einschränkungen geeignet ist. Die Bestimmung der Nachweisgrenzen zeigte, dass in dieser Hinsicht die Niedrigflussquelle gut mit einem konventionellen ICP-MS vergleichbar ist. Die Nachweisgrenzen liegen bei beiden Systemen für die meisten der bestimmten Elemente im mittleren bis unteren ng L^{-1} -Bereich.

Ermöglicht wird dies durch den Einsatz eines internen Standards. Der interne Standard gleicht Systemschwankungen wie das langsame Verschließen des Samplers mit ablatiertem Siliziumdioxid aus der Fackel weitestgehend aus. Das Silizium findet sich im Untergrundsignal der Ionenquelle anhand erhöhter Signalintensitäten wieder. Aus dem Untergrundsignal wird außerdem ersichtlich, dass die im Plasma herrschenden Bedingungen einem herkömmlichen „kalten“ Plasma gleichen. Hier ist die Präsenz von Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen ein weiteres Indiz für in die Fackel eindringende Pressluft.

Vor dem Hintergrund der Ablation von Quarz aus der Fackel und dem damit verbundenen Zusetzen des Samplers wird ein Langzeitbetrieb im geschlossenen Zustand vorerst nicht möglich sein. Durch den sich ständig ändernden Volumenstrom des Samplers bei fortschreitender Verkleinerung des Durchmessers wäre eine kontinuierliche Anpassung der Gasflüsse nötig. Für einen Betrieb im komplett geschlossenen Zustand von Sampler und Fackel muss demnach zuerst der Quarzabtrag verhindert werden. Zumindest sollte er soweit minimiert werden, dass ein Verstopfen des Samplers verhindert werden kann.

In weiteren Messreihen konnte gezeigt werden, dass das Setup aus Aerosoltrocknungseinheit und Niedrigflussioneneinheit eingeschränkt für die Verarbeitung von schnellen transienten Signalen geeignet ist. Aufgrund relativ langer Auswaschzeiten der Aerosoltrocknungseinheit kommt es zu einer deutlichen Signalverbreiterung, die je nach Konzentration der injizierten Probe unterschiedlich stark ausfällt. Ein Problem für die Kopplung an die Gaschromatographie sollte sich aufgrund der schnellen Auswaschzeit der Fackel dagegen nicht ergeben.

Kapitel 6

Kopplung der neuen Ionenquelle an chromatographische Systeme

6.1 Kopplung an die Flüssigchromatographie (LC)

6.1.1 Überblick

Es hat sich in jüngster Vergangenheit erwiesen, dass Metallocen-Derivate ein nicht zu unterschätzendes Potential als Marker in der Bioanalytik besitzen^[210-213]. Dieses Potential wird seit einiger Zeit untersucht und wird auch in Zukunft Gegenstand intensiver Forschung bleiben^[210, 214]. Als Markierungssubstanzen kommen dafür unter Anderem die hier vorgestellten Cobaltocenium-Kationen in die nähere Auswahl. Die Metallocen-Derivate besitzen Succinimidester- oder Maleimidgruppen, welche selektiv mit Aminen und Thiolen reagieren. Dabei werden die entsprechenden Amide bzw. Thioester gebildet. Diese Verbindungen zeigen eine hohe Stabilität über den gesamten analytischen Prozess und sind sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser löslich. Damit zeigen sie ausgezeichnete Eigenschaften für die Kennzeichnung funktioneller Gruppen in Biomolekülen (z.B. Proteine) und machen es möglich diese Gruppen in Biomolekülen zu identifizieren und zu quantifizieren.

Bei der Entwicklung der Niedrigfluss-Ionenquelle für die ICP-MS sollte diese Markierungsmethode mit Cobalt als Applikation in der Kopplung der neuen Quelle mit der Flüssigchromatographie getestet werden. Nach eingehenden Untersuchungen zum Eintrag von Sauerstoff und organischen Lösungsmitteln in die Niedrigfluss-Ionenquelle, soll mittels einer Modeltrennung von

Cobaltocenium und einem Cobalt-markierten Protein, deren Leistungsfähigkeit in ihrer Kopplung mit der Flüssigchromatographie (LC) getestet werden. Als Protein wird für diesen Versuch β -Lactoglobulin verwendet.

6.1.2 Einfluss des Sauerstoffeintrages auf das analytische Signal

Der Injektorinnendurchmesser beträgt in der konventionellen ICP-MS beim Eintrag von organischem Lösungsmittel und Sauerstoff in den meisten Fällen 1 mm. Durch den kleineren Durchmesser erhöht sich die Geschwindigkeit des eintretenden Aerosols, wodurch sich die Aufenthaltszeit der Analyten im Plasma verkürzt. Aufgrund der dadurch geringeren Interaktion zwischen Plasmateilchen und Analyten findet eine Stabilisierung des Plasmas statt^[215]. Das Aerosol wird durch den geringeren Injektordurchmesser zusätzlich fokussierter in den Analytkanal des Plasmas gebracht.

Für die neue Ionenquelle fand dieser Austausch des Injektors nicht statt, da von vornherein eine 1 mm-Injektorkapillare benutzt wurde. Ein Austausch der Blenden wurde durchgeführt. Dabei erfolgte beim Skimmer ein Wechsel von einem Nickel- auf einen Platinskimmer. Der selbstentworfenen Sampler bestand aus Messing.

Standards

Für den beschriebenen Versuch zur Ermittlung des Einflusses des Sauerstoffeintrags wurde eine Stammlösung bestehend aus je 1 mg L⁻¹ Li, Mg, Co, Y, Ce und Tl mit 2 vol-% HNO₃ erstellt. Aus dieser Stammlösung wurde im Anschluss eine 10 μ g L⁻¹ Standardlösung mit 2 vol-% HNO₃ hergestellt.

Messbedingungen

Der Versuchsaufbau der Kopplung eines flüssigchromatographischen Systems an die neue ICP-Niedrigflussquelle ist schematisch in Abb. 6.1 dargestellt.

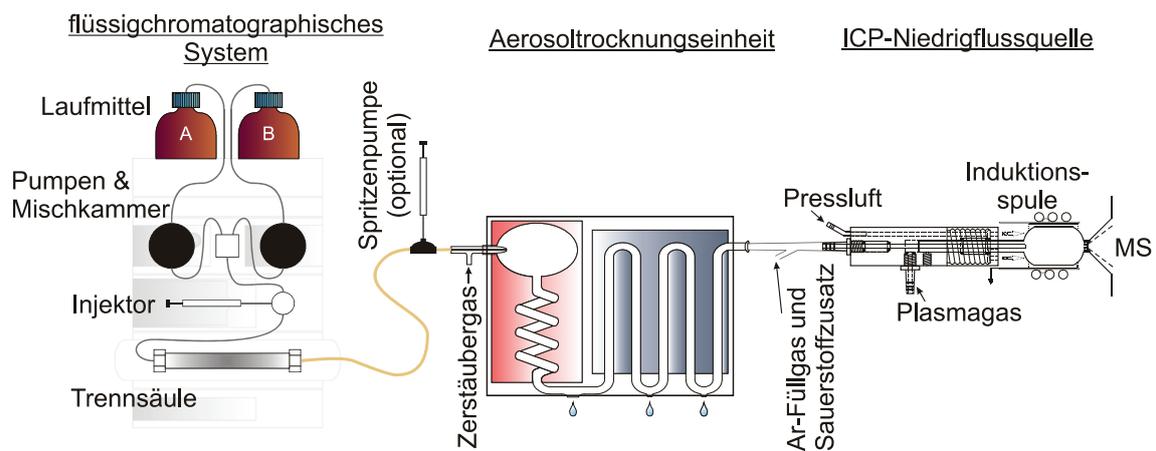


Abb. 6.1 Versuchsaufbau zur Kopplung eines flüssigchromatographischen Systems an die ICP-Niedrigflussquelle.

Die Messungen erfolgten mit einem Setup aus Aerosoltrocknungseinheit und ICP-MS. Das oben erwähnte LC-System wurde für diesen Versuchsteil nicht angekoppelt. Der Zerstäuber wurde selbstansaugend betrieben. Die durch das tägliche Tuning erhaltenen Betriebsparameter sind in Tab. 6.1 aufgeführt.

Die Zugabe des Sauerstoffes sowie die Zugabe des Argons zum Vergleich der Ergebnisse erfolgte über den Anschluss für das Füllgas auf der Transferstrecke zwischen Aerosoltrocknungseinheit und ICP-MS. Der Volumenstrom an zugegebenem Gas konnte mittels Flussreglern eingestellt und variiert werden.

Tab. 6.1 ICP-Messparameter zur Bestimmung des Einflusses von Sauerstoff auf das analytische Signal.

Parameter	
HF Leistung / W	1000
Plasmagas / L min ⁻¹	0,42
Zerstäubergas / L min ⁻¹	0,67
Pressluft / kPa	600
Zusatzgase (O ₂ o. Ar) / L min ⁻¹	0 - 0,06

Ergebnisse und Diskussion

Für die Ermittlung des Einflusses des Sauerstoffeintrags wurden die Signalintensitäten der einzelnen Masse-zu-Ladungsverhältnisse für die Elemente der hergestellten Multielement-Standardlösung ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) bei verschiedenen Flussraten von 0 - 50 mL min^{-1} Sauerstoff bestimmt. Dieselben Messungen wurden mit Argon anstelle von Sauerstoff wiederholt. Dadurch konnte eine separate Beurteilung des Einflusses des durch den Zusatzgasfluss erhöhten Aerosolgasflusses auf die Signalintensitäten erfolgen.

Bei den Messungen wurden neben den Masse-zu-Ladungsverhältnissen der enthaltenen Elemente zusätzlich die Masse-zu-Ladungsverhältnisse für die Oxide und doppelt geladenen Ionen des Elementes Cer gemessen. Somit konnte eine Beurteilung des Verhaltens von Oxiden und doppelt geladenen Ionen erfolgen. Die jeweils erhaltenen Intensitäten wurden gegen den entsprechend zugegebenen Volumenstrom an Sauerstoff respektive Argon aufgetragen. Die Ergebnisse sind für den additiven Sauerstofffluss in Abb. 6.2 sowie für den additiven Argongasfluss in Abb. 6.3 dargestellt.

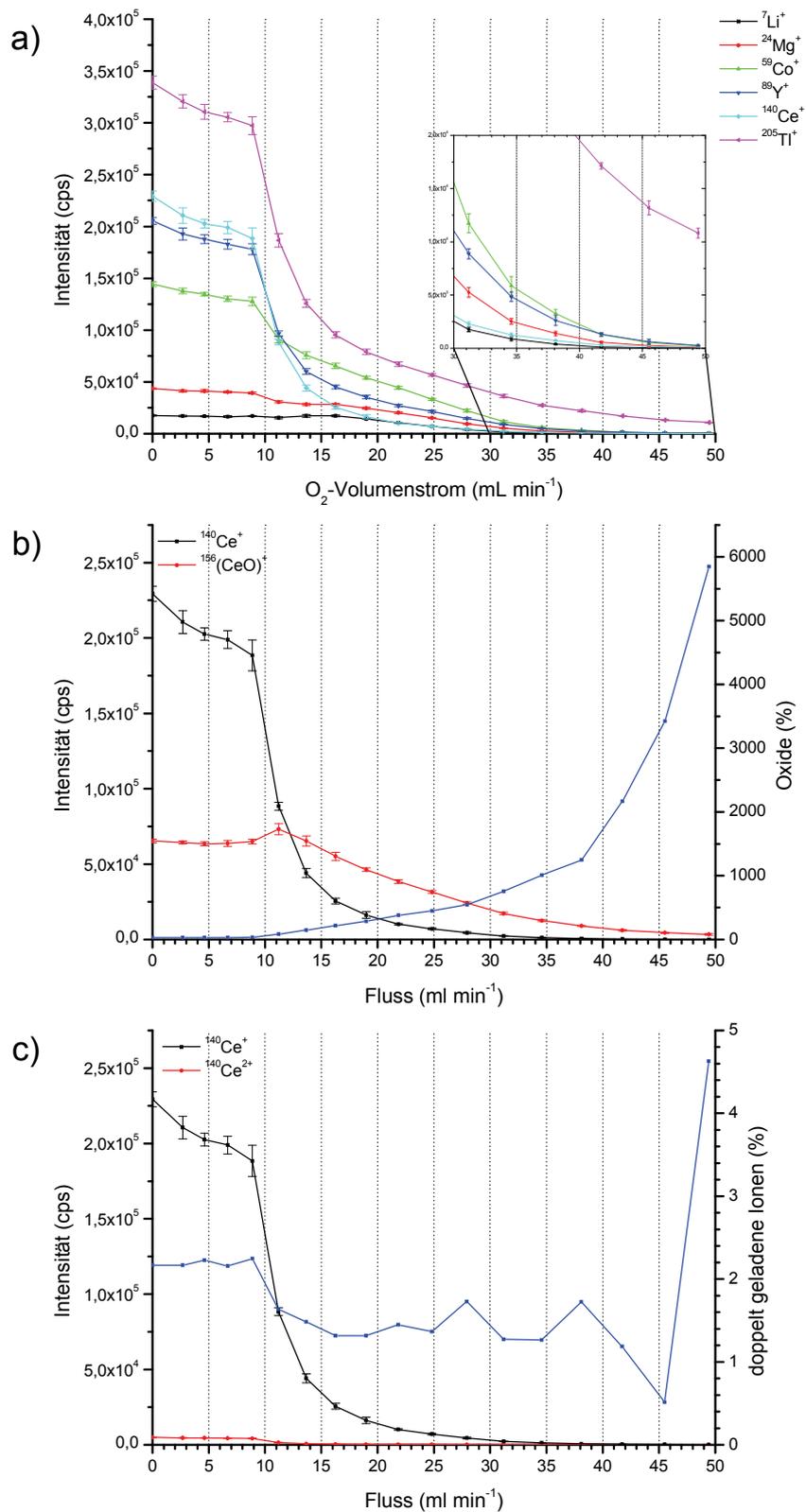


Abb. 6.2 Einfluss eines additiven Sauerstoffflusses auf a) die Signalintensität verschiedener Elemente, b) die Ceroxid-Bildung und c) die Bildung doppel geladener Cer-Ionen.

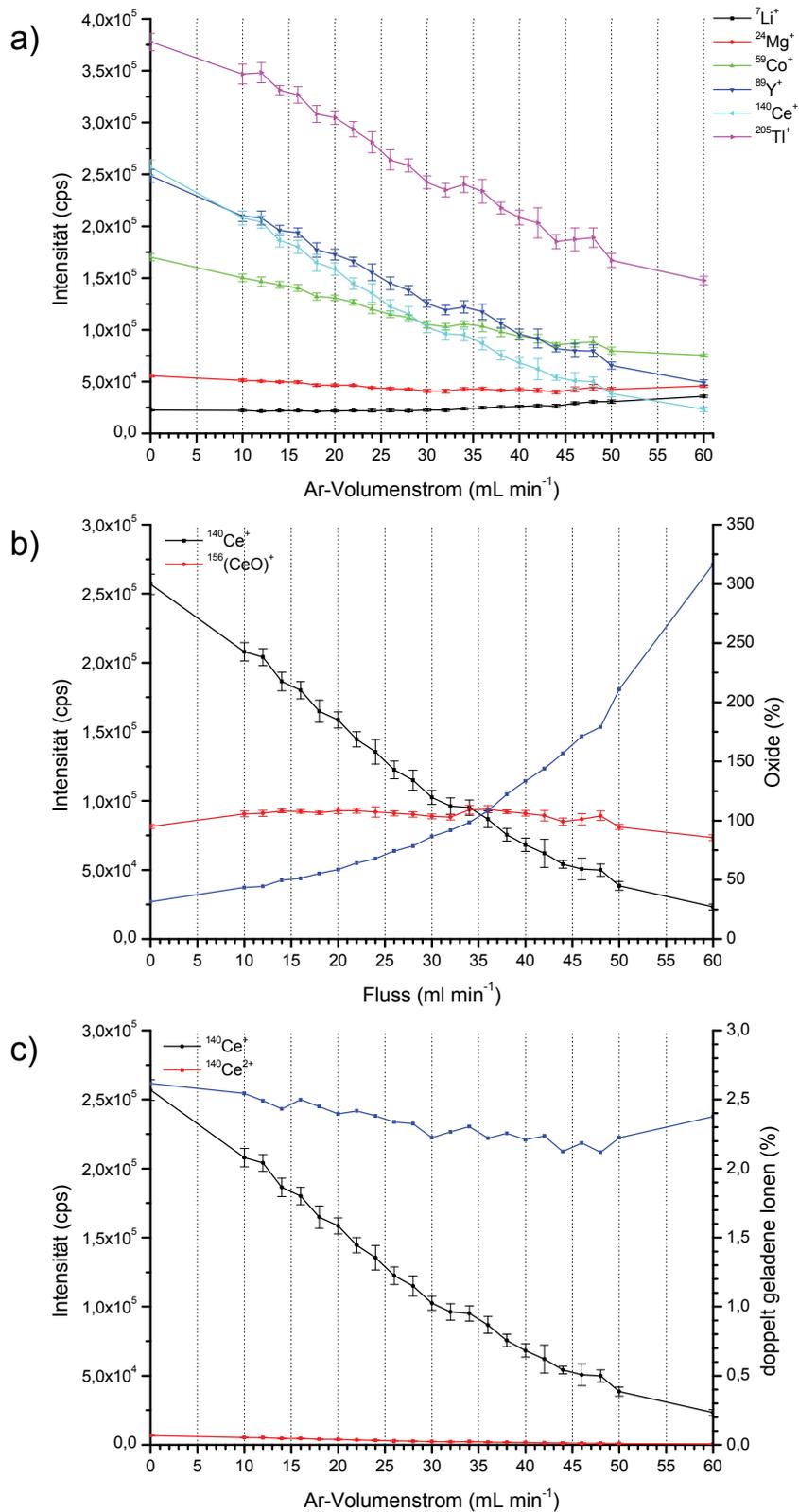


Abb. 6.3 Einfluss eines additiven Argongasflusses auf a) die Signalintensität verschiedener Elemente, b) die Ceroxid-Bildung und c) die Bildung doppelt geladener Cer-Ionen.

Bei der Zugabe des Sauerstoffes ist bei steigendem Volumenstrom ein Abfall des Signals zu beobachten. Der Gesamtabfall der Signalintensität beträgt dabei bis zu einer Dekade bei maximalem Sauerstoffeintrag. Bis zu einem Volumenstrom von 10 mL min^{-1} ist der Signalabfall sehr moderat. Eine identische Abnahme der Signalintensitäten ist in demselben Bereich auch bei den Messungen mit Argon als Zusatzgasfluss zu erkennen. Die Intensitätsabnahme lässt sich dadurch begründen, dass es durch einen höheren Injektorgasfluss zu einer Verlagerung der analytischen Zone kommt und so die Position der Ionenentnahme im Plasma nicht mehr optimal ist. Eine Kompensation der sinkenden Signalintensitäten kann durch Nachjustieren der Probennahmetiefe im Plasma erreicht werden. Aufgrund des abgeschlossenen Systems der neu entworfenen Ionenquelle ist diese Nachjustierung im Bereich zwischen Plasma und Interface nicht im online-Betrieb möglich.

Bei Betrachtung des O_2 -Flussratenbereiches von 10 bis 20 mL min^{-1} ist ein starker Signalabfall zu beobachten. Hier tritt ein weiterer Effekt auf, der zu einer signifikanten Verlagerung der analytischen Zone führt. Durch die Zugabe an Sauerstoff ändert sich neben dem Injektorgasfluss auch der axiale Temperaturgradient im Plasma^[216]. Die im Plasma stattfindenden Prozesse sind dadurch lokal anders orientiert als durch alleinige Zugabe von Argon und der damit verbundenen Erhöhung des Injektorgasflusses. Ein Indiz für eine Verlagerung der Plasmazonen ist auch die ab einer Sauerstoffzugabe von 10 mL min^{-1} stark steigende Oxidrate.

Die Oxidraten sind prinzipiell ein gutes Indiz für die Qualität eines Plasmas. Bei der Kopplung von Flüssigchromatographie und ICP-MS sind sie jedoch durch die konstante Zugabe von Sauerstoff ungeeignet für die Beurteilung der Güte des Plasmas. Abhilfe kann dabei ein an den Eintrag an organischem Lösungsmittel angepasster Sauerstofffluss schaffen. So kann über den gesamten Zeitraum eines chromatographischen Laufes die Oxidrate konstant gehalten werden^[217].

Die Bildungsraten für die doppelt geladenen Ionen sind sowohl bei der Sauerstoff- als auch bei der Argonzugabe über den gesamten beobachteten Bereich als stabil anzusehen. Sie werden durch eine Verlagerung der Plasmazonen offenbar nicht beeinflusst. Beurteilt man den letztgemessenen Wert bei der Sauerstoffzugabe als Ausreißer, liegen die erzielten Werte unterhalb von 3% und sind somit vergleichbar mit den Werten der konventionellen ICP-MS.

Ebenso wie bei der konventionellen ICP-MS ist damit auch bei der neu entwickelten Ionenquelle mit einem signifikanten Signalabfall bei Eintrag von Sauerstoff und damit mit einer Verschlechterung der Nachweisgrenze zu rechnen. Der Signalabfall ist nicht alleine auf den Eintrag von Sauerstoff, sondern ebenfalls auf die veränderte Geschwindigkeit des Aerosolgasflusses zurückzuführen. Für den Betrieb der Niedrigfluss-Ionenquelle bedeutet dieses Ergebnis, dass eine Justierung der Injektorkapillare in z-Richtung für eine maximale Ionenausbeute erst nach Optimierung des Sauerstoffstromes erfolgen kann. Die benötigte Menge an Sauerstoff ist dabei abhängig vom Volumeneintrag des organischen Lösungsmittels.

6.1.3 Bestimmung des maximalen organischen Lösungsmittelintrages

Da das induktiv gekoppelte Plasma sehr anfällig gegenüber dem Eintrag von organischem Lösungsmittel ist, musste anhand eines Vorversuches die Belastbarkeit des Niedrigflussplasmas getestet werden.

Zur Bestimmung des maximalen organischen Lösungsmittelintrages wurde der im Abschnitt 6.1.2 beschriebene Geräteaufbau verwendet. Acetonitril (AcN) wurde als organische sowie 0,1 %ige Ameisensäure (FA, *formic acid*) als wässrige mobile Phase verwendet. Eine Multielementstandardlösung bestehend aus je 1 mg L⁻¹ Li, Mg, Al, Cr, Mn, Co, As, Mo, Ag, Ba, Ce, W, Au und Tl in 2% HNO₃ diente zur Beobachtung des analytischen Signales. Sie wurde aus einer Spritze mittels Spritzenpumpe mit einem konstanten Fluss kurz vor dem Zerstäuber direkt in den LC-Fluss injiziert. Die damit erreichte

Verdünnung entsprach einem Faktor 1:200. Es wurde für diese Versuche keine chromatographische Säule verwendet.

Die wichtigsten Messparameter für die Bestimmung des maximal möglichen Eintrags an organischem Lösungsmittel sind Tab. 6.2 zu entnehmen. Die Variation der Laufmittelzusammensetzung erfolgte bis zu einem maximalen Anteil von 80 % Acetonitril. Da die meisten chromatographischen Trennungen keinen höheren Anteil an organischem Lösungsmittel benötigen, kann dieser Wert als ausreichend angesehen werden. Die Laufmittelzusammensetzung wurde bis zu einem Anteil von 50 % AcN in 2 %-Schritten erhöht und die Signalintensitäten in separaten Messungen aufgezeichnet. Zwischen 50 und 80 % AcN erfolgte die Erhöhung in 5 %-Schritten.

Tab. 6.2 Messparameter für die Bestimmung des maximal möglichen Eintrages an organischem Laufmittel.

ICP-Parameter	
HF Leistung / W	1000
Plasmagas / L min ⁻¹	0,42
Zerstäubergas / L min ⁻¹	0,75
Pressluft / kPa	600
Sauerstoff / mL min ⁻¹	50
LC Parameter	
mobile Phase A	0,1 % FA in H ₂ O
mobile Phase B	AcN
Flussrate / µL min ⁻¹	300

Das Ergebnis der Bestimmung zeigt eine gute Akzeptanz des Plasmas gegenüber dem Eintrag von organischem Lösungsmittel. Der Eintrag von 80 % Acetonitril war möglich. Abb. 6.4 zeigt den Verlauf der Signalintensitäten für ausgewählte Elemente des verwendeten Multielementstandards. Während des Versuches war es immer wieder nötig, die Plasmaimpedanz abzugleichen, da die reflektierte Leistung zusammen mit dem Organikanteil stieg. Dabei wurde beim Übersteigen einer reflektierten Leistung von 5 W die Impedanz-

Abstimmung nachgeregelt und die reflektierte Leistung somit wieder auf 1 W zurückgeregelt. Der Abgleich erfolgte bei 6, 12, 22 und 75 % AcN-Gehalt.

In Abb. 6.4 ist zu erkennen, dass die gemessenen Intensitäten mit steigendem Organikanteil im Laufmittel ebenfalls steigen. Hierbei ist das generelle Problem bei der Kopplung eines flüssigchromatographischen Systems mit der ICP-MS zu erkennen. Die Ionisationsrate der Analyten im Plasma ändert sich mit der Zusammensetzung des Laufmittels. Die meisten chromatographischen Trennungen erfolgen mittels eines Gradienten, bei dem der Organikanteil in der mobilen Phase variiert. Das kann Probleme bei der Quantifizierung der Analyten mittels ICP-MS hervorrufen. Eine externe Kalibration wie sie häufig in der Elementanalytik angewandt wird, erfolgt bei einer festen Laufmittelzusammensetzung.

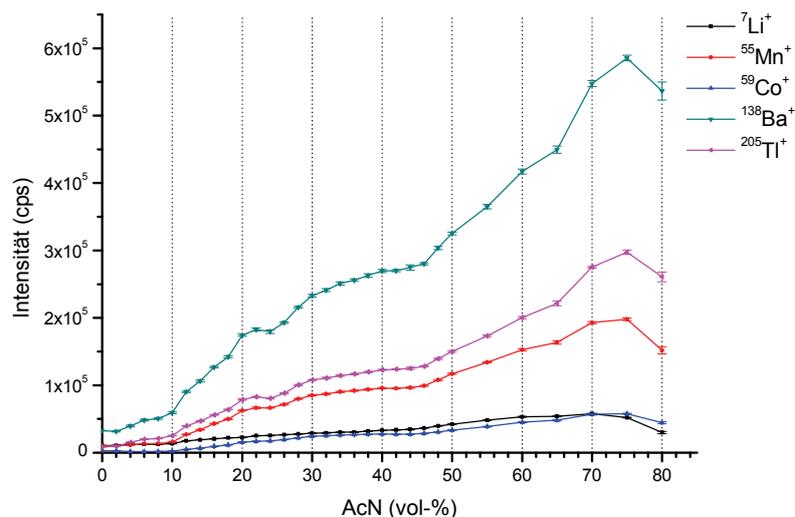


Abb. 6.4 Verlauf der Signalintensitäten für ausgewählte Elemente ($c = 50 \mu\text{g L}^{-1}$) einer Multielementlösung bei unterschiedlichem Anteil an Acetonitril.

Zur Verifizierung der erhaltenen Ergebnisse wurde dasselbe Experiment online mit dem in Abb. 6.5 angegebenen Gradienten wiederholt.

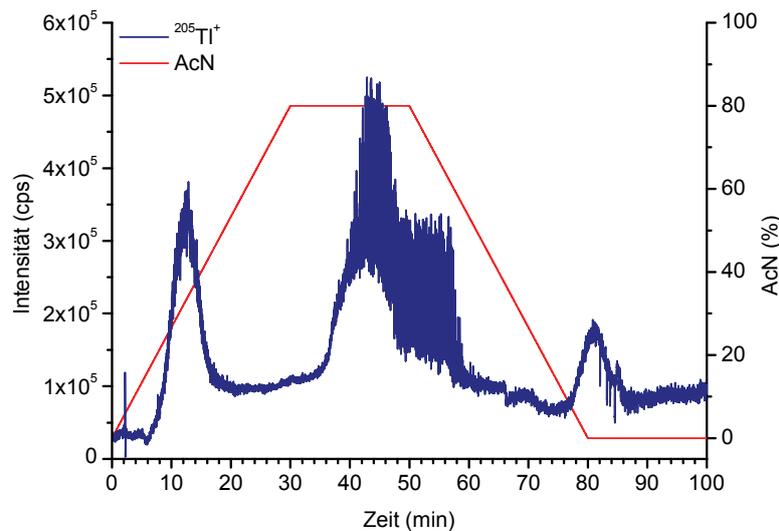


Abb. 6.5 Intensitätsverlauf für $^{205}\text{Tl}^+$ ($c = 50 \mu\text{g L}^{-1}$) während einer Messung mit dem angegebenen Laufmittelgradienten.

Bei der Auswertung des Online-Experimentes fallen einige Besonderheiten auf. Wie der Abb. 6.5 zu entnehmen ist, gibt es einige Unregelmäßigkeiten im Verlauf des Signales. Obwohl keine reale Trennung durchgeführt wurde, treten augenscheinlich drei sehr breite vermeintliche Signale auf. Hierbei lassen sich das erste und das letzte Signal mit einem Effekt beschreiben, der erstmals von KOVAČEVIČ *et al.* erwähnt wird^[218]. Dabei ist die Steigerung der Signalintensität bei geringen Konzentrationen an organischem Lösungsmittel zurückzuführen auf eine verbesserte Aerosol-Transporteffizienz. Aufgrund der Viskositätsänderung des Laufmittels ist die Oberflächenspannung der Lösung reduziert. Dadurch kommt es zur Ausbildung kleinerer Aerosoltröpfchen bei der Zerstäubung. Diese Aerosoltröpfchen werden nicht in der Sprühkammer abgeschieden, und das erzeugte Aerosol kann somit effizienter ins Plasma transportiert werden. Dieser Effekt kann bis zu einem Organikanteil von 20 % am Laufmittel beobachtet werden.

Der mit einem starken Signalrauschen verbundene mittlere „Peak“ zwischen 35 und 60 Minuten fällt in den Zeitraum, an dem die Laufmittelzusammensetzung sich nicht mehr ändert. Der zu verzeichnende Anstieg des Signales und das dann beginnende starke Rauschen ist mit einer nicht optimalen Impedanz-

Abstimmung verbunden. Da die reflektierte Leistung während der Einzelmessungen kontinuierlich beobachtet und gegebenenfalls das IMN angeglichen werden konnte, traten weder das starke Rauschen, noch der sprunghafte Anstieg des Signales auf. Bei der Gradientenmessung musste der Impedanz-Abgleich vor Beginn der Messung erfolgen. Eine weitere IMN-Anpassung im Verlauf der Messung war aufgrund fehlenden Softwarezugriffs nicht möglich.

Des Weiteren lassen sich anhand der Messung zwei weitere für die Chromatographie wichtige Größen erkennen. Zum Einen ist der Injektionspeak und somit die Durchflusszeit des Systems bei etwas über zwei Minuten anhand der Signalschwankung zu erkennen, zum Anderen ist die Verzögerung des Gradienten von etwa sechs Minuten zu erkennen. Diese Verzögerungszeit ist für den Vergleich verschiedener chromatographischer Systeme von Bedeutung.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Niedrigfluss-Ionenquelle in ihrem derzeitigen Entwicklungsstadium zwar einen sehr hohen Lösungsmittelanteil im Laufmittel verarbeiten kann, die Signalstabilität allerdings noch größere Herausforderungen darstellt. Um dieser Signalinstabilität zu entgegnen, sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt ein steiler Gradient und eine große Variation des organischen Anteils in der mobilen Phase zu vermeiden. In beiden Fällen ist das IMN nicht in der Lage, eine gleichmäßige Leistungseinkopplung in das Plasma zu gewährleisten. Eine alternative Lösung ist die Anwendung eines Gegengradienten nach der Säule. Dieser Gradient ist genau invers zu dem der chromatographischen Trennung. Durch Vereinigung der beiden Gradienten vor der Zerstäubung kann dadurch ein konstanter Anteil an organischem Lösungsmittel erhalten werden. Auf diesen konstanten Wert können die Plasmamparameter optimiert werden und dadurch ein konstantes Untergrundsignal erhalten werden. Aufgrund der großen Verdünnung des Analyten und dem entstehenden Volumenstrom an mobiler Phase wurde auf Versuche mit Gegengradienten verzichtet.

6.1.4 Messung von Realproben

Standard- und Probenvorbereitung

Der Mechanismus der chemischen Elementmarkierung ist in Abb. 6.6 dargestellt und im Detail der Referenz ^[189] zu entnehmen. Derselben Referenz ist auch die Darstellung des Cobaltocenium-Standards zu entnehmen.

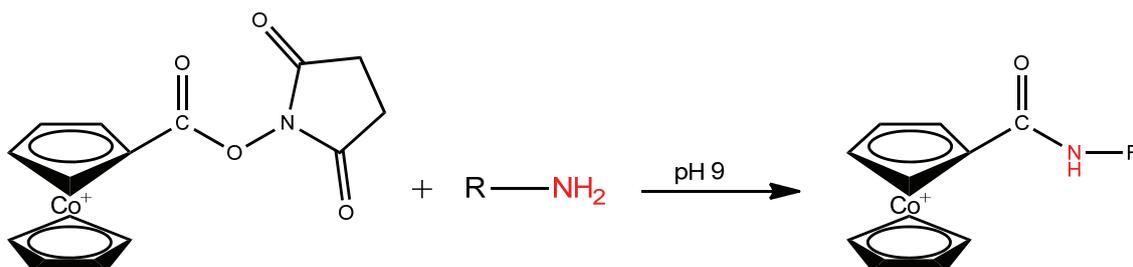


Abb. 6.6 Reaktion der Markierung von Aminogruppen in Proteinen.

Die Durchführung der Proteinmarkierung und die Darstellung der dafür benötigten Reagenzien sowie des Cobaltoceniums erfolgten durch Dr. Susanne Bomke.

Messbedingungen

Die für die Messung des markierten Proteins verwendeten Betriebsbedingungen für das flüssigchromatographische System sind Tab. 6.3 zu entnehmendie, für das Niedrigfluss-ICP-MS Tab. 6.4.

Tab. 6.3 LC-Parameter und verwendeter Laufmittelgradient.

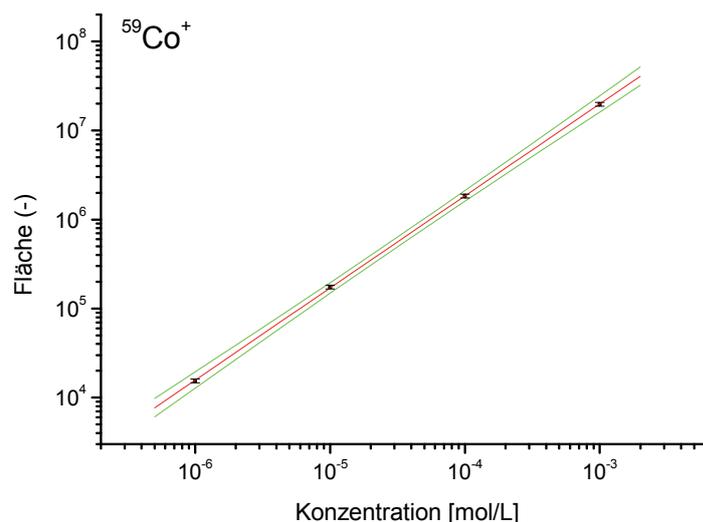
<i>Parameter</i>		<i>LC Gradient</i>	
LC-Säule	BIO Wide Pore C5 150 mm x 2.1 mm, 5 µm	Start	10 % B
Injektionsvolumen / µL	10	1 min	10 % B
Flussrate / µL min ⁻¹	200	4 min	40 % B
mobile Phase A	0.1 % (m/v) Ameisensäure	12 min	40 % B
mobile Phase B	Acetonitril (AcN)	14 min	10 % B
		18 min	10 % B

Tab. 6.4 ICP-MS Parameter für die Kopplung mit der Flüssigchromatographie.

Parameter	
HF Leistung / W	1000
Plasmagas / L min ⁻¹	0.8
Zerstäubergas / L min ⁻¹	0.6
Pressluft / kPa	600
Sauerstoff / mL min ⁻¹	50

Kalibration

Um zu zeigen, dass das entwickelte Niedrigfluss-ICP-MS nicht nur für die qualitative Detektion chromatographischer Signale verwendet werden kann, sondern auch zu deren Quantifizierung, wurde eine externe Kalibration mit Cobaltocenium durchgeführt. Die Kalibration erfolgte in einem Bereich von 10^{-6} bis 10^{-3} mol L⁻¹ durch Messung der Standards mit den in Tab. 6.3 und Tab. 6.4 angegebenen Bedingungen. Nach Integration der für das Cobaltocenium erhaltenen Signalfächen und log/log-Auftragung der erhaltenen Flächenwerte gegen die Konzentration erfolgte die Analyse der linearen Regression. Bei einem Steigungswert von 1,03 (Restfehler: 0,005) betrug der Regressionskoeffizient 0,9999 (vgl. Kapitel 5.6).

Abb. 6.7 Externe Kalibration von $^{59}\text{Co}^+$ mit Cobaltocenium als Kalibrationsstandard.

Auf der Basis dieser Kalibration konnte der im Chromatogramm der Modelltrennung (vgl. Abb. 6.8) auftretende Cobaltocenium-Peak quantifiziert werden. Die Fläche des Cobaltocenium-Peaks entspricht einer Konzentration von $5,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ oder $3,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cobalt. Das entspricht einer absoluten Masse von 35 ng.

Modelltrennung

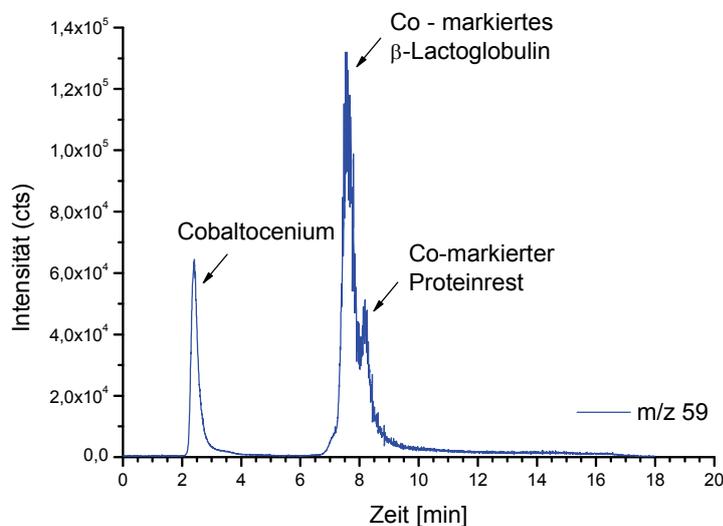


Abb. 6.8 Flüssigchromatographische Trennung einer Mischung aus Cobaltocenium und Co-markiertem β -Lactoglobulin mit anschließender Detektion durch das Niedrigfluss-ICP-MS.

Für die Evaluierung der Kopplungsfähigkeit der neuen Niedrigfluss-Ionenquelle mit einem flüssigchromatographischen System wurde eine Trennung von Cobalocenium und Co-markiertem β -Lactoglobulin gewählt. Für eine frisch hergestellte Lösung werden bei dieser Trennung zwei basisliniengetrennte Peaks erhalten. Die in Abb. 6.8 dargestellte Trennung ist das Chromatogramm für eine drei Tage alte Mischung aus markiertem Protein und Cobaltocenium. An der Flanke des Co-markiertem β -Lactoglobulin ist ein weiterer Co-markierter Proteinrest zu erkennen, der aus dem Zerfall des β -Lactoglobulin stammen kann. Mit Hilfe der installierten Kopplung aus Flüssigchromatographie und Niedrigfluss-ICP-MS ist es möglich diesen Proteinrest qualitativ zu

dokumentieren. Die in Kapitel 5.5 angesprochene instrumentenbedingte Verbreiterung transienter Signale durch eine lange Auswaschzeit des Aerosoltrocknungssystems führt zu einer schlechten Auflösung von markiertem Protein und dem markierten Proteinrest. Für eine Basistrennung muss an dieser Stelle nicht nur der Gradient für die mobile Phase der Trennung angepasst werden, sondern zusätzlich auch die Auswaschzeit des Probeneintragssystems deutlich verkürzt werden.

Das starke Rauschen des Signalpeaks für das markierte Protein ist auf die im vorherigen Kapitel angesprochene zu hohe reflektierte HF-Leistung zurückzuführen. Da es bei dem verwendeten ICP nicht möglich ist, im Onlinebetrieb eine Impedanz-Abstimmung durchzuführen, war es auch nicht möglich, über den gesamten Messzeitraum ein konstant niedriges Signalrauschen zu erhalten.

Abschließend lässt sich feststellen, dass mit Hilfe der durchgeführten Modelltrennung gezeigt werden konnte, dass eine Kopplung aus Flüssigchromatographie und Niedrigfluss-ICP-MS durchführbar ist. Die erzielten Ergebnisse zeigen die Einsatzfähigkeit der Kopplung für die Speziationsanalytik.

6.2 Kopplung an die Gaschromatographie (GC)

6.2.1 Instrumenteller Aufbau

Um einen Transport der Analyten vom Säulenofen der GC zur Fackel einer herkömmlichen ICP-MS zu ermöglichen, ist eine beheizte Transferleitung nötig. Die Transferleitung besteht aus einer ummantelten Kapillare aus passiviertem Edelstahl. Durch diese Edelstahlkapillare wird die GC-Kapillarsäule in einen unabhängig zu beheizenden Injektor am Ende der Transferleitung geschoben. Der Injektor ist dabei so ausgelegt, dass das Ende in die Fackel eingeführt und mit dieser fest verbunden werden kann. Der Injektor ersetzt in diesem Fall die

mittlere Quarzröhre der FASSEL-Fackel durch die Probengasleitung. Da diese direkte Einführung des Injektors der Transferleitung in die Halterung der neu entwickelten Ionenquelle aufgrund der Dimensionierung nicht möglich ist, musste für den Anschluss der GC-ICP-MS-Transferleitung die Halterung modifiziert werden. Diese Modifizierungen beschränken sich vor allem auf den hinteren Teil der Halterung.

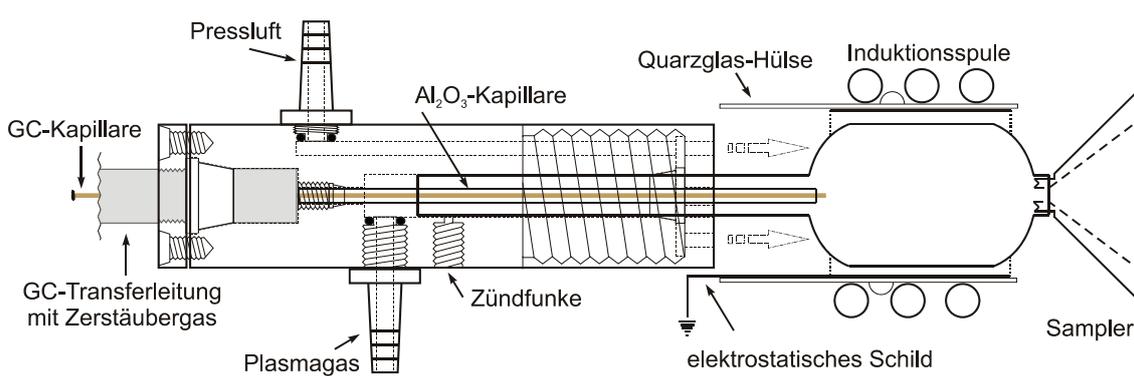


Abb. 6.9 Schematische Zeichnung der modifizierten Fackelhalterung für den Anschluss der GC-Transferleitung.

Wie Abb. 6.9 zu entnehmen ist, wurde die Halterung soweit umgebaut, dass es in der neuen Version möglich ist, die Injektorspitze der Transferleitung fest mit der Halterung zu verbinden. Damit wurde eine technische Ausführung geschaffen, bei der die GC-Kapillare durch die innenliegende Al_2O_3 -Kapillare direkt bis zum Plasma geschoben werden kann. Bei dem Bau der Halterung musste für den Anschluss des beheizten Injektorkopfes auf eine gute Temperaturbeständigkeit des verwendeten Materials geachtet werden. Der bereits für die vorherigen Halterungen verwendete PEEK-Kunststoff zeigt dabei die beste Kombination aus Verarbeitbarkeit und Temperaturbeständigkeit. PEEK ist kurzzeitig bis $310\text{ }^\circ\text{C}$ und dauerhaft bis $250\text{ }^\circ\text{C}$ temperaturbeständig.

Das Setup für diese Studie ist in Abb. 6.10 dargestellt.

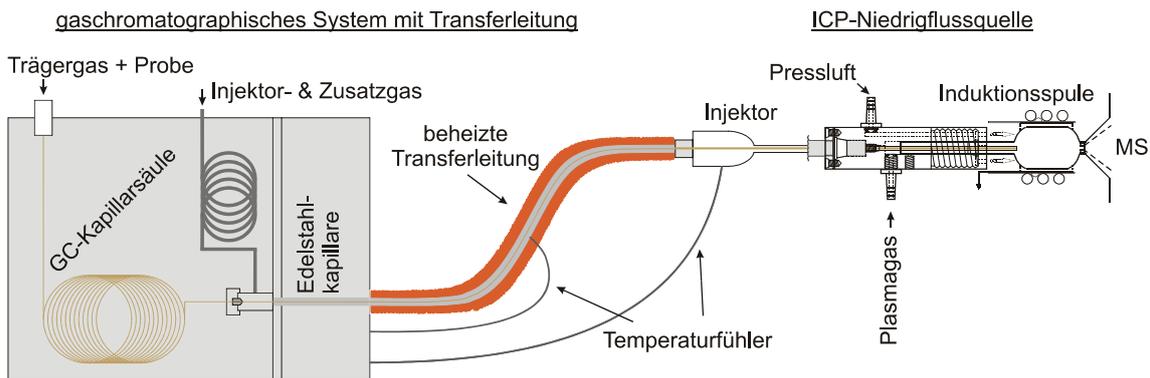


Abb. 6.10 Gerätesetup zur Kopplung eines gaschromatographischen Systemes an die ICP-Niedrigflussquelle.

6.2.2 Präparation der Standards

Alle verwendeten Glasgeräte wurden zuvor silanisiert, um eine Adsorption der Analyten an der Glasoberfläche zu vermeiden. Zur Silanisierung wurden die Glasgeräte in einem 1 L-Erlenmeyerkolben zusammen mit 300 μL HMDS für 3 h bei 120 $^{\circ}\text{C}$ erhitzt, anschließend mit bidestilliertem Wasser ausgewaschen und vor dem Gebrauch getrocknet.

Standardherstellung

Zur Herstellung des Acetatpuffers (0,1 M) mit einem pH-Wert von 5,5 wurden 6,005 g Essigsäure und 76,517 g Natriumacetat mit bidestilliertem Wasser gelöst und auf 1 L aufgefüllt.

Die wässrigen Kalibrations- und Standardlösungen wurden aus Stammlösungen von HgCl_2 ($268,94 \mu\text{g mL}^{-1}$), MeHgCl ($139,80 \mu\text{g mL}^{-1}$) und EtHgCl ($115,75 \mu\text{g mL}^{-1}$) hergestellt. Dafür wurde jeweils eine definierte Menge der Stammlösungen entnommen, die entsprechenden Volumina zusammengeführt und auf ein Endvolumen von 1 mL mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt. Anschließend wurden 2 mL Tetramethylammoniumhydroxid, TMAH (20 %), 340 μL Essigsäure und 1,5 mL Acetatpuffer zugegeben. Im weiteren Verlauf erfolgte die Zugabe von 200 μL Derivatisierungsreagenz Natriumtetraethylborat, (25 % in H_2O) sowie 1 mL n-Hexan. Die hergestellte Lösung wurde $\frac{1}{2}$ Stunde

kontinuierlich geschüttelt. Zur Analyse wurde der organische Überstand abgetrennt und mittels Autosampler in das GC-(Niedrigfluss-)ICP-MS injiziert.

6.2.3 Optimierung des Systems und Betriebsbedingungen

Die Parameter für die gaschromatographische Trennung wurden aus Referenz [219] zur Gewährleistung einer ausreichenden Trennung der einzelnen Hg-Verbindungen übernommen. Eine Zusammenfassung der verwendeten Einstellungen ist Tab. 6.5 zu entnehmen.

Tab. 6.5 Betriebsbedingungen des Gaschromatographen und des ICP-MS Systems inklusive des Temperaturprogrammes für die Trennung der Hg-Spezies.

GC-Parameter		ICP-MS Parameter	
Injektionsvolumen / μL	1 (splitless)	HF Leistung / W	700
Injektortemperatur / $^{\circ}\text{C}$	280	Plasmagas / L min^{-1}	0,8
Starttemperatur / $^{\circ}\text{C}$	60 (0,5 min)	Injektorgas / L min^{-1}	0,35
Gradient / $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	70	Pressluft / kPa	600
Endtemperatur / $^{\circ}\text{C}$	250 (2 min)		
Temperatur Transferline / $^{\circ}\text{C}$	250		
Temperatur Fackelinjektor / $^{\circ}\text{C}$	180		

Die Kopplung von GC und Niedrigfluss-ICP-MS erfordert eine Auswechslung des normalen Probeneintragssystems für flüssige Proben. Dadurch ändern sich ebenfalls die Bedingungen, unter denen die Niedrigflussquelle optimiert werden kann. Zur Optimierung wurde zuerst Xenon ($^{134}\text{Xe}^+$) verwendet, welches in den über die Transferleitung zugeleiteten Argongasstrom eingespeist wurde.

Anhand der Signalintensitäten für Xe konnten somit die Gasflüsse der Ionenquelle optimiert werden.

Die Optimierung der HF-Leistung für die Ionenquelle erfolgte durch Injektion und Messung der Signalintensitäten einer Probe aus drei Hg-Komponenten bei unterschiedlichen HF-Leistungen. Dabei wurde nicht auf die maximale Signalintensität optimiert, sondern auf ein möglichst geringes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Die Ergebnisse der Optimierung der HF-Leistung sind in Abb. 6.11 dargestellt.

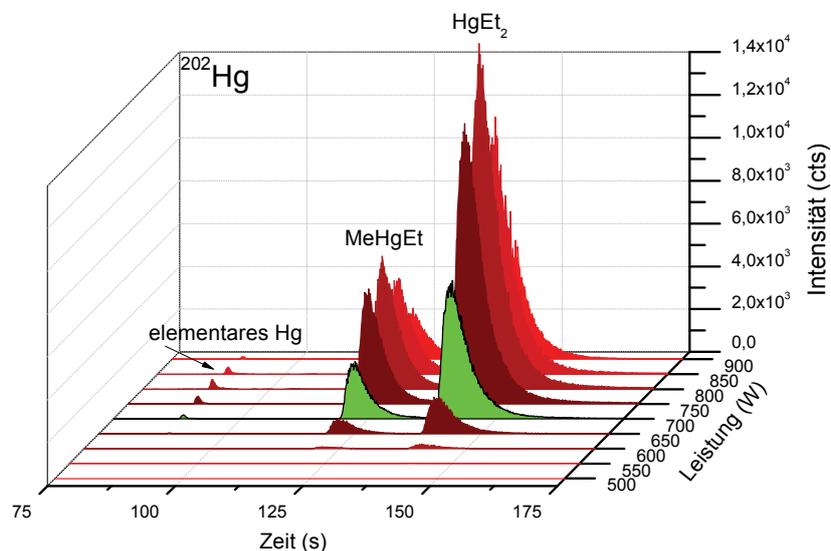


Abb. 6.11 GC-Trennung von drei Hg-Komponenten in Abhängigkeit von HF-Leistung der ICP-MS.

Parallel zu den Optimierungsergebnissen, die für die konventionelle ICP-MS bei trockenen Plasmen erhalten werden^[220], liegt auch bei der Niedrigfluss-Ionenquelle die beste Leistung deutlich unter der für feuchte Aerosole. Es ist zu erkennen, dass die maximale Peakintensität bei einer HF-Leistung von 800 W erreicht wird. Die dabei ebenfalls beobachtete Anhebung des Untergrundes und des Rauschens verschlechtert allerdings das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Das beste Resultat wird für eine Leistung von 700 W erzielt. Dieser Wert wurde für die folgenden Experimente übernommen.

6.2.4 Messung von Standards

Für eine erste Bewertung der analytischen Leistungsfähigkeit der neuentwickelten Ionenquelle im Zusammenhang mit einer GC-Kopplung wurde eine externe Kalibration durchgeführt. Hierbei wurden fünf Methylquecksilber-Standards in verschiedenen Konzentrationen nach der in Abschnitt 6.2.3 beschriebenen Vorgehensweise hergestellt und analysiert. Die erhaltenen Peakflächen wurden bestimmt und gegen die in den Standards enthaltene Masse an Quecksilber aufgetragen (vgl. Abb. 6.12). Der durch eine lineare Regression erhaltene Korrelationskoeffizient ergab einen für eine chromatographische Kalibration sehr zufriedenstellenden Wert von $R = 0,994$.

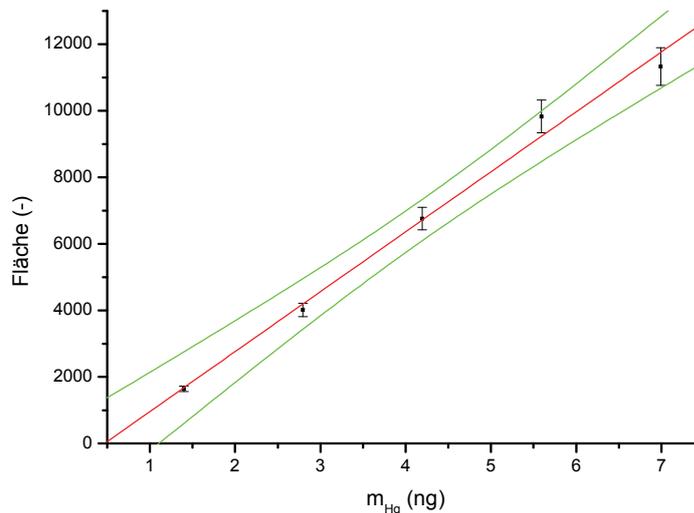


Abb. 6.12 Externe Kalibration von MeHg^+ nach Derivatisierung mit STEB.

Nach der Optimierung der Betriebsparameter, insbesondere der eingekoppelten HF-Leistung, und erfolgreicher Kalibration wurde ein Standardmixture bestehend aus HgCl_2 , MeHgCl und EtHgCl hergestellt. Die Quecksilberkomponenten wurden dabei während der Derivatisierung mit STEB in MeEtHg und Et_2Hg umgewandelt.

Beide Quecksilberspezies konnten mit dem gewählten Setup identifiziert und erfolgreich quantifiziert werden (vgl. Abb. 6.13). Die absoluten Mengen

betragen für MeEtHg 1,4 ng Hg und 3,8 ng Hg für Et₂Hg. Zusätzlich zu den beiden Signalen für die Organoquecksilber-Verbindungen fällt ein Signal bei 87 s auf. Dieses Signal wird durch elementares Quecksilber erzeugt. Zum Einen kann es während des Derivatisierungsprozesses zur Teilreduktion des Quecksilber-chlorids zu elementarem Quecksilber kommen und zum Anderen besteht die Möglichkeit der Bildung von elementarem Quecksilber durch die im GC-Injektor herrschenden Temperaturen, die für die spontane Verdampfung der Analyten bei der Injektion benötigt werden. Das anorganische Quecksilber erfährt während des Durchströmens der Kapillarsäule keine Retention, weshalb es als Indikator für die Totzeit verwendet werden kann.

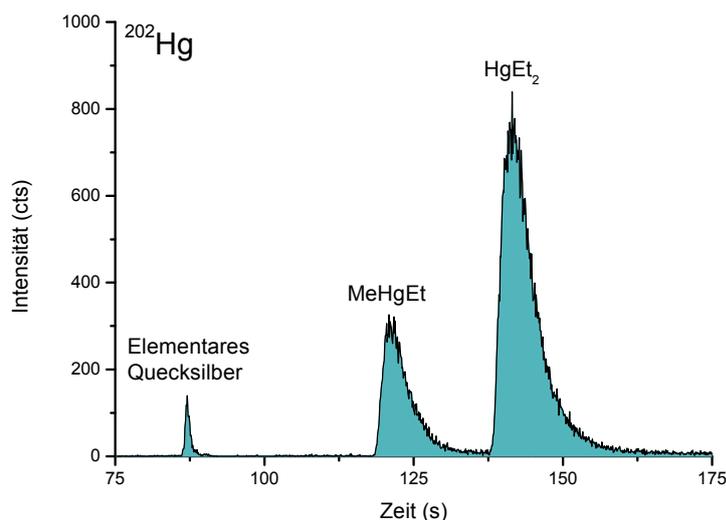


Abb. 6.13 GC-Trennung und Detektion mit der neuentwickelten Ionenquelle für die ICP-MS bei 700 W von drei Hg-Komponenten.

Auffällig bei allen erhaltenen Chromatogrammen ist die für eine GC-Trennung sehr extreme Peakbreite. Normale GC-Peaks besitzen bei einer Kopplung von GC-ICP-MS in Abhängigkeit von der Konzentration des Analyten eine Peakbreite von wenigen Sekunden. Das bei den hier gezeigten Messungen auftretende Tailing der Peaks konnte durch weitere Optimierung der GC- und ICP-Parameter nicht verbessert werden. Sowohl eine Änderung des

Temperaturgradienten, als auch eine Erhöhung des GC-Trägergasflusses oder des Plasmagasflusses führte zu keinen besseren Ergebnissen. Ein zusätzlich durchgeführter GC-Lauf und Detektion mittels Flammenionisationsdetektor zeigte die für die GC typischen scharfen Peaks. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass die Verbreiterung im Anschluss an die Trennung erfolgt. In erster Hinsicht könnte dabei die Al_2O_3 -Kapillare zwischen dem Injektor und dem Plasma als Ursache für die Verbreiterung in Betracht gezogen werden. Diese unbeheizte Überbrückungsstrecke ist im Vergleich zur beheizten Transferleitung kalt, und es kann innerhalb der Strecke zum Auskondensieren der Analyten kommen. Der Trägergastrom der GC wäre in diesem Fall zu langsam, um die Analyten vor dem Auskondensieren schnell genug in das Plasma zu transportieren.

Ein Lösungsansatz in diesem Zusammenhang kann die Erhöhung der Transportgeschwindigkeit des Analyten im Übergangsbereich zwischen Injektor und Plasma sein. Möglich wäre diese Geschwindigkeitserhöhung durch eine Zurückverlagerung der Kapillarsäule in den Injektor. Nach Austritt der Eluenten aus der Kapillarsäule werden diese mit dem durch die Transferleitung kommenden Argonprobengasstrom weiter in Richtung Plasma getragen. Da der Argongasstrom um ein vielfaches größer ist als der Trägergasstrom der GC, passieren die Analyten den vermeintlich kälteren Übergangsbereich schneller, wobei das Auskondensieren deutlich verringert wird.

6.3 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurde die Möglichkeit getestet, die neu entwickelte Niedrigfluss-ICP-MS in der Speziationsanalytik als Detektor für Kopplungen mit der Flüssigchromatographie sowie mit der Gaschromatographie zu nutzen. Die erzielten Ergebnisse sind in Hinblick auf die analytische Leistungsfähigkeit sehr vielversprechend. Es war möglich, anhand von Modellverbindungen sowohl eine Trennung mittels Flüssigchromatographie als auch mittels

Gaschromatographie durchzuführen. In beiden Fällen war eine Quantifizierung der Analyten möglich.

Bei der Kopplung an die Flüssigchromatographie konnten wichtige Erkenntnisse über das Verhalten der Signalintensitäten bei steigendem Sauerstoffeintrag gewonnen werden. Der Vergleich mit einem entsprechenden Eintrag an Argon zeigte, dass der Signalabfall bei steigendem Sauerstofffluss nicht allein durch den Sauerstoff verursacht wird. Hier konnte verdeutlicht werden, dass sich mit der Erhöhung des Gasflusses die analytische Zone im Plasma verschiebt. Des Weiteren wurde bei der Bestimmung des maximalen organischen Lösungsmittelgehaltes eine Parallele zu den konventionellen ICPs gefunden. Das Verhalten des Signals bei einem geringen Organikanteil im Laufmittel ist bei der neu entwickelten Ionenquelle identisch mit dem des konventionellen ICP.

Bei beiden Kopplungen müssen trotz der guten Ergebnisse weitere Korrekturen am bestehenden System zur Signalverbesserung durchgeführt werden. So muss auf Seiten der Flüssigchromatographie das Probeneintragungssystem optimiert werden. Dabei ist vor allem eine Minimierung der Strecke durchzuführen, die das Aerosol vor dem Plasma durchläuft. Die damit im Moment verbundene Signalverbreiterung vermindert die analytische Trennleistung und gleichzeitig die Nachweisgrenze des Systems. Ein Einsatz von Flusssplittern und Mikrozerstäubern wäre dabei ein guter Lösungsansatz. Lässt sich das eingetragene Volumen auf unter $5 \mu\text{L min}^{-1}$ reduzieren, so ist den Ergebnissen aus Kapitel 4.4.8 zufolge gegebenenfalls ein direkter Eintrag ohne Aerosoltrocknungseinheit möglich. Ein solcher Ansatz für die Zerstäubung und den Eintrag kleinster Probenflüsse wurde von Pröfrock *et al.* für das konventionelle ICP-MS beschrieben^[117].

Auf Seiten der GC-Kopplung muss zur Verbesserung des Signales eine Weiterentwicklung der Transportstrecke innerhalb der Fackelhalterung erfolgen. Hierbei kann die Möglichkeit der Temperierung ein Auskondensieren der Analyten verhindern. Aufgrund des geringen zur Verfügung stehenden Raumes

im Bereich der Niedrigflussfackel, insbesondere innerhalb der Halterung, ist dieser Entwicklungsschritt mit einigen technischen Herausforderungen verbunden. So ist der Raum für die Installation eines möglichen Heizdrahtes innerhalb der Al_2O_3 -Kapillare sowie außen um die Kapillare, zu gering.

Ein einfacherer Ansatz kann die Erhöhung des Trägergasflusses sein. Um dabei nicht die gaschromatographische Trennung einem neuen Trägergasfluss anpassen zu müssen, kann eine besondere technische Variante verwendet werden. Bisher war es üblich, die GC-Kapillare bis an das Plasma heranzuführen. So erfolgte nach Austritt aus der Kapillare der direkte Eintrag der Analyten ins Plasma. Bedingt durch die inerte Oberfläche der innerhalb der Transferleitung liegenden Transferkapillare ist es möglich, die GC-Kapillare nur ein kurzes Stück in die Transferleitung zu platzieren. Die dort vorhandenen, höheren Injektorgasgeschwindigkeiten transportieren die Analyten über die Transferleitung schnell ins Plasma. Die Aufenthaltszeit der Analyten in der unbeheizten Teilstrecke sollte dabei für ein Auskondensieren der Analyten zu kurz sein. Auf diese Weise könnte die ursprüngliche scharfe Peakform der GC-Eluenten erhalten bleiben.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Der Aspekt der Ressourcenschonung gab unter Anderem den Impuls zur Entwicklung einer neuen Ionenquelle mit einem deutlich reduzierten Argonverbrauch. Die Entwicklung einer solchen Ionenquelle wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschrieben. Grundlage der Arbeit waren vorher erfolgte Arbeiten der Arbeitsgruppe BUSCHER auf dem Gebiet der ICP-OES^[182-185] sowie die ersten Betriebsversuche an der ICP-MS^[15]. Die Reduzierung des Argonverbrauches auf unter $1,5 \text{ L min}^{-1}$ ist durch den Ersatz des beim konventionellen ICP verwendeten Kühlgasflusses aus Argon durch Pressluft möglich. Allerdings muss bei der Verwendung von Luft die Kühlung von außen erfolgen, damit keine Durchmischung von Argon und Pressluft erfolgen kann, welche den Betrieb des Plasmas stören und eine leistungsstarke Analytik unterbinden würde. Für eine bestmögliche Kühlung bei guten Anregungs- und Zündbedingungen wurden verschiedene Fackelgeometrien getestet.

Die zuvor von SCHEFFER bei ersten Versuchen des Betriebes einer Niedrigflussionenquelle an der ICP-MS beschriebene Problematik der Sekundärentladung^[15] konnte durch Verwendung einer elektrostatischen Abschirmung aus Platin behoben werden. Die beschriebenen Optimierungsprozesse für die Leistung zeigen, dass ein Plasmabetrieb bei 1000 W Generatorleistung als Kompromiss zwischen Signalausbeute und Fackelstabilität zu sehen ist. Bei Eintrag von trockenen Aerosolen konnte die Plasmafackel mit dieser Leistung über einen längeren Zeitraum bei reproduzierbaren Signalintensitäten stabil betrieben werden. Die Auswirkung feuchter Aerosole auf die Signalintensität wurde in Abhängigkeit des

Wassergehaltes und der Generatorleistung für die neu entwickelte Ionenquelle untersucht. Es zeigt sich, dass durch den Eintrag feuchter Aerosole ein drastischer Signaleinbruch stattfindet, der sich nur zum geringen Teil durch eine Erhöhung der Generatorleistung kompensieren lässt.

Zur Vermeidung von polyatomaren Interferenzen und einem damit möglichen Zugang zu Elementen, die nur eingeschränkt mit der konventionellen ICP-MS gemessen werden können, wurde ein Interface für das Massenspektrometer entworfen, das eine direkte Ankopplung der Niedrigflussionenquelle ermöglicht. Hierbei wurden verschiedene Geometrien für den Grundaufbau und die Samplerspitzen getestet und diskutiert. Der komplett geschlossene stabile Betrieb war nur kurzzeitig möglich. Aufgrund einiger weiterer Herausforderungen beim Schließen der Fackel-Sampler-Verbindung ist ein Langzeitbetrieb momentan nicht möglich. Bei allen weiteren Messungen wurde die Ionenquelle deshalb minimal geöffnet bei einem geringen Überdruck betrieben. Ein Nachteil der starren Fackel-Sampler Verbindung ist der Verlust der Bewegungsfreiheitsgerade in x-, y- und z-Richtung. Es ist dadurch nicht mehr möglich, die Samplerspitze am Ort der höchsten Analytendichte zu positionieren. Zur Wiedererlangung der Freiheitsgerade wurde eine 3D-Justierungsvorrichtung entwickelt, die es ermöglicht, die Injektorkapillare der Fackel genau auf die Sampleröffnung auszurichten. Es konnte gezeigt werden, wie essenziell diese Justierung und eine optimale Position der Injektorkapillare für maximale Signalintensitäten ist.

Nach vorläufigem Abschluss der Entwicklungsarbeiten erfolgte die Charakterisierung der neu entwickelten Ionenquelle anhand ihrer analytischen Leistungsdaten und der Messung von zertifiziertem Referenzmaterial. Eine Betrachtung des Signaluntergrundes einer 1 % HNO₃-Lösung zeigte, dass eine erhoffte Reduktion der Interferenzen im relevanten m/z-Bereich nicht erreicht werden konnte, was auf die unzureichend geschlossene Fackel-Sampler-Verbindung zurückzuführen ist. Des Weiteren zeigte das Untergrund-Massenspektrum große Mengen an Silizium, welches vom Plasma aus der

Fackel abgetragen wurde und sich auf dem Sampler ablagerte. Es wurden bei einer optimalen Positionierung der Fackel innerhalb der Spule dennoch keine Einbußen bei der Langzeitstabilität beobachtet.

Die Bestimmung der Nachweisgrenze zeigte, dass es unter Zuhilfenahme eines internen Standards möglich ist, Nachweisgrenzen zu erhalten, die in etwa in der Größenordnung der Nachweisgrenzen der konventionellen ICP-MS liegen. Ein Vergleich mit den von SCHEFFER veröffentlichten Daten zeigt, dass die verschiedenen Änderungen am Design der Fackel und des Interfaces zu signifikanten Verbesserungen der Nachweisgrenzen geführt haben.

Zum Abschluss der Arbeit wurde durch eine Kopplung der neu entwickelten Ionenquelle an die Flüssigchromatographie und die Gaschromatographie demonstriert, dass eine Verwendung der Ionenquelle in der Speziationsanalytik mit Einschränkungen möglich ist. Als problematisch erweist sich bei der Flüssigchromatographie zurzeit noch die Notwendigkeit, eine Aerosoltrocknungseinheit verwenden zu müssen, welche zu einer signifikanten Signalverbreiterung durch die lange Auswaschzeit des ApexQ führt. Bei der Kopplung von Gaschromatographie und Niedrigflussionquelle zeigt sich, dass eine Verbesserung des Analyttransfers von der Kapillarsäule in die Fackel erreicht werden muss um schnelle GC-Signale verarbeiten zu können.

Beim Betrieb der Niedrigflussquelle stellten sich mehrere Aufgaben für die Zukunft dar. Ein analytisches Problem tritt auf, wenn in den zu analysierenden Lösungen zu hohe Salzfrachten vorhanden sind. Durch hohe Salzgehalte kommt es zu Signaldepressionen (Quenching), welche zu Minderbefunden führen. Zu Signaldepressionen durch einen hohen Salzgehalt kam es im oberen Konzentrationsbereich bei der Bestimmung des linearen Arbeitsbereiches. Ebenfalls auf Matrixeffekte zurückzuführen sind die beobachteten Minderbefunde bei der Analyse des Referenzmaterials.

Eine weitere Herausforderung beim Betrieb der neu entwickelten Ionenquelle besteht im Abtrag von Fackelmaterial durch das Plasma. Dieser Materialverlust

macht sich als Si-Untergrund im Massenspektrum bemerkbar und verhindert damit eine Bestimmung von Si, führt zu einer Reduktion der Lebensdauer der Fackel und macht den Betrieb der Fackel als vollständig geschlossenes System unmöglich. Für eine komplette Schließung des Systems sind konstante Bedingungen innerhalb der Fackel und des Interfaces erforderlich, damit die Gaszufuhr und die Ansaugrate des Interfaces genau abgestimmt werden können. Durch den Abtrag von Siliziumoxid aus der Fackel und anschließender Ablagerung auf dem Sampler verändern sich die Bedingungen innerhalb der Fackel und des Interfaces allerdings stetig und verhindern damit einen stabilen Betrieb unter geschlossenen Bedingungen.

Im Hinblick auf die Kopplung von Flüssigchromatographie und Niedrigflussionquelle bedarf es einer weitergehenden Entwicklung im Bereich des Probeneintrages, da die Ionenquelle im aktuellen Entwicklungsstand sehr empfindlich gegenüber einem Eintrag von Wasser ist und das verwendete Aerosoltrocknungssystem bei der Kopplung mit einem Flüssig-Chromatographie Trennsystem zu signifikanter Peakverbreiterung führt.

Trotz der weiteren Aufgaben, die sich für die zukünftige Optimierung der Niedrigflussionquelle ergeben haben, kann zusammenfassend festgestellt werden, dass mit der neuen Niedrigfluss-Anregungsquelle eine leistungsstarke Ionenquelle für die ICP-MS entwickelt werden konnte. Hierbei wurden grundlegende Erkenntnisse auf dem Weg zur Weiterentwicklung von Niedrigflussionquellen erarbeitet. Diese Erkenntnisse bilden eine wichtige Basis für zukünftige Entwicklungen.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Greenfield; C. T. Berry; I. L. Jones *Analyst* **1964** 89, 713-720.
- [2] T. B. Reed *J. Appl. Phys.* **1961**, 32, 821-824.
- [3] T. B. Reed *J. Appl. Phys.* **1961**, 32, 2534-2535.
- [4] R. H. Wendt; V. A. Fassel *Anal. Chem.* **1965** 37, 920-922.
- [5] R. H. Wendt; V. A. Fassel *Anal. Chem.* **1966**, 38, 337-338.
- [6] O. T. Butler; J. M. Cook; C. M. Davidson; C. F. Harrington; D. L. Miles *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, 24, 131-177.
- [7] O. T. Butler; J. M. Cook; C. F. Harrington; S. J. Hill; J. Rieuwerts; D. L. Miles *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, 23, 249-286.
- [8] P. Smichowski; D. Gomez; C. Frazzoli; S. Caroli *Appl. Spectrosc. Rev.* **2007**, 43, 22-48.
- [9] B. Charlton; A. S. Fisher; P. S. Goodall; M. W. Hinds; S. Lancaster; S. Shore *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, 23, 1636-1692.
- [10] B. Lange; S. Recknagel; M. Czerwensky; R. Matschat; M. Michaelis; B. Peplinski; U. Panne *Microchim. Acta* **2008**, 160, 97-107.
- [11] A. Taylor; S. Branch; M. P. Day; M. Patriarca; M. White *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, 24, 535-579.
- [12] A. Taylor; S. Branch; M. P. Day; M. Patriarca; M. White *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, 25, 453-492.
- [13] P. Pohl *Trends Anal. Chem.* **2007**, 26, 941-949.
- [14] Web Version SciFinder **2010** <https://scifinder.cas.org>, 28.06.2010.
- [15] A. Scheffer; R. Brandt; C. Engelhard; S. Evers; N. Jakubowski; W. Buscher *J. Anal. At. Spectrom.* **2006** 21, 197-200.
- [16] G. Mierdel *Was ist Plasma*; Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln, 1974.
- [17] S. R. Seshadri *Fundamental of Plasma Physics*; Elsevier, New York, 1973.

- [18] S. Pai *Magnetogasdynamics and Plasma Dynamics*; Springer, Wien, 1962.
- [19] I. Langmuir *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* **1928**, *14*, 627-637.
- [20] H. H. Perkampus *Spektroskopie*; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993.
- [21] K. Laqua *Emissionsspektroskopie*; Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, 1983.
- [22] P. W. Boumans *Methodology, Instrumentation and Performance*; John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [23] P. W. Boumans *Applications and Fundamentals*; John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [24] M. W. Blades; B. L. Caughlin; Z. H. Walker; L. L. Burton *Progress in Analytical Spectroscopy* **1987** *10*, 57-109.
- [25] B. L. Caughlin; M. W. Blades *Spectrochim. Acta, Part B* **1985**, *40*, 1539-1554.
- [26] T. Hasegawa; H. Haraguchi *Spectrochim. Acta, Part B* **1985** *40*, 123-133.
- [27] D. S. Hanselman; N. N. Sesi; M. Huang; G. M. Hieftje *Spectrochim. Acta, Part B* **1994**, *49*, 495-526.
- [28] I. Ishii; A. Montaser *Spectrochim. Acta, Part B* **1991**, *46*, 1197-1206.
- [29] J. Jarosz; J. M. Mermet; J. P. Robin *Spectrochim. Acta, Part B* **1978**, *33*, 55-78.
- [30] G. J. Bastiaans; R. A. Mangold *Spectrochim. Acta, Part B* **1985**, *40*, 885-892.
- [31] S. K. Chan; A. Montaser *Spectrochim. Acta, Part B* **1989**, *44*, 175-184.
- [32] M. Huang; S. A. Lehn; E. J. Andrews; G. M. Hieftje *Spectrochim. Acta, Part B* **1997**, *52*, 1173-1193.
- [33] J. W. Lam; J. W. McLaren *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 419-424.
- [34] J. L. Genna; R. M. Barnes; C. D. Allemand *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 1450-1453.
- [35] M. I. Boulos; R. Gagne; R. M. Barnes *Can. J. Chem. Eng.* **1980**, *58*, 367-375.

- [36] J. A. C. Broekaert; F. Leis; K. Laqua In *Developments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis*; R. M. Barnes, Ed.; Heyden & son, Rheine, 1981.
- [37] K. Niebergall; H. Brauer; K. Dittrich *Spectrochim. Acta, Part B* **1984**, *39*, 1225-1237.
- [38] P. W. J. M. Boumans *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1979**, *299*, 337-361.
- [39] W. Schrader; Z. Grobanski; A. Schulze *Angew. Atom Spectr.* **1981**, *28*.
- [40] D. D. Nygaard; D. A. Leighty *Appl. Spectrosc.* **1985**, *39*, 353-354.
- [41] D. R. Demers; A. I. Priede *ICP Inf. Newsl.* **1977**, *3*, 221.
- [42] R. H. Scott; V. A. Fassel; R. N. Kniseley; D. E. Nixon *Anal. Chem.* **1974** *46*, 75-81.
- [43] H. Linn *ICP Inf. Newsl.* **1976**, *2*, 51.
- [44] G. W. Dickinson; V. A. Fassel *Anal. Chem.* **1969** *41*, 1021-1024.
- [45] A. Montaser; H. Tan; I. Ishii; S. H. Nam; M. X. Cai *Anal. Chem.* **1991** *63*, 2660-2665.
- [46] H. U. Eckert In *Developments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis*; R. M. Barnes, Ed.; Heyden, London, 1981.
- [47] P. W. J. M. Boumans; G. M. Hieftje In *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part 1 Methodology, Instrumentation and Performance*; P. W. J. M. Boumans, Ed.; John Wiley & Sons Inc, New York, 1987.
- [48] V. I. Kolobov; D. J. Economou *Plasma Sources Sci. T.* **1997**, *6*, R1-R17.
- [49] A. K. Gilmutdinov; S. Araslanov; R. Ibragimov; M. Salakhov; A. Staroverov, Loen, Norway, **2006**.
- [50] R. G. Schleicher; R. M. Barnes *Anal. Chem.* **1975** *47*, 724-728.
- [51] J. W. Carr; M. W. Blades; G. M. Hieftje *Appl. Spectrosc.* **1982** *36*, 689-691.
- [52] A. Montaser; J. Mortazavi *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 255-259.
- [53] R. S. Houk; V. A. Fassel; G. D. Flesch; H. J. Svec; A. L. Gray; C. E. Taylor *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 2283-2289.
- [54] D. J. Douglas; J. B. French *Spectrochim. Acta, Part B* **1986** *41*, 197-204.
- [55] A. L. Gray; A. R. Date *Analyst* **1983**, *108*, 1033-1050.

- [56] I. L. Turner; A. Montaser In *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; A. Montaser, Ed.; Wiley-VCH, New York, 1998.
- [57] R. S. Houk; V. A. Fassel; H. J. Svec *Dynamic Mass Spectrometry* **1981**, *6*, 234-251.
- [58] A. R. Date; A. L. Gray *Analyst* **1981**, *106*, 1255-1267.
- [59] S. D. Tanner *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 905-921.
- [60] K. Sakata; K. Kawabata *Spectrochim. Acta, Part B* **1994**, *49*, 1027-1037.
- [61] I. L. Turner, U.S. Patent 5.194.731 (04.03.1993)
- [62] R. Campargue *J. Phys. Chem.* **1984** *88*, 4466-4474.
- [63] H. Niu; R. S. Houk *Spectrochim. Acta, Part B* **1996**, *51*, 779-815.
- [64] D. J. Douglas; J. B. French *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, *3*, 743-747.
- [65] I. I. Stewart; C. E. Hensman; J. W. Olesik *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 164-174.
- [66] A. L. Gray; R. S. Houk; J. G. Williams *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, *2*, 13-20.
- [67] S. A. Lehn; M. Huang; K. A. Warner; G. Gamez; G. M. Hieftje *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2003**, *58*, 1647-1662.
- [68] S. A. Lehn; K. A. Warner; M. Huang; G. M. Hieftje *Spectrochim. Acta, Part B* **2002** *57*, 1739-1751.
- [69] H. B. Lim; R. S. Houk; M. C. Edelson; K. P. Carney *J. Anal. At. Spectrom.* **1989**, *4*, 365-370.
- [70] A. L. Gray *J. Anal. At. Spectrom.* **1989**, *4*, 371-373.
- [71] E. R. Denoyer; P. Bruckner; E. Debrah *At. Spectrosc.* **1995** *16*, 12-15.
- [72] D. Potter *American Laboratory* **1994**, *26*, 35-37.
- [73] P. J. Turner; D. J. Mills; E. Schroeder; G. Lapitajas; G. Jung; L. A. Iacone; D. A. Haydar; A. Montaser In *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; A. Montaser, Ed.; Wiley-VCH, New York, 1998.
- [74] S. D. Tanner; L. M. Cousins; D. J. Douglas *Appl. Spectrosc.* **1994** *48*, 1367-1372.
- [75] S. D. Tanner *Spectrochim. Acta, Part B* **1992**, *47*, 809-823.
- [76] J. E. Fulford; D. J. Douglas *Appl. Spectrosc.* **1986**, *40*, 971-974.

- [77] D. J. Douglas; S. D. Tanner In *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; A. Montaser, Ed.; Wiley-VCH, New York, 1998.
- [78] W. Paul; M. Raether *Zeitschrift Fur Physik* **1955**, *140*, 262-273.
- [79] H. Matsuda *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **1981**, *187*, 127-136.
- [80] L. Moens; F. Vanhaecke; J. Riondato; R. Dams *J. Anal. At. Spectrom.* **1995** *10*, 569-574.
- [81] A. E. Cameron; D. F. Eggers *Rev. Sci. Instrum.* **1948**, *19*, 605-607.
- [82] D. P. Myers; G. L. P. Yang; G. M. Hieftje *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1994** *5*, 1008-1016.
- [83] K. G. Heumann; S. M. Gallus; G. Radlinger; J. Vogl *J. Anal. At. Spectrom.* **1998** *13*, 1001-1008.
- [84] F. Adams; R. H. H. Gijbels; R. Van Grieken *Inorganic Mass Spectrometry*; John Wiley and Sons, New York, 1988.
- [85] S. Scherer; K. Altwegg; H. Balsiger; J. Fischer; A. Jackel; A. Korth; M. Mildner; D. Piazza; H. Reme; P. Wurz *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *251*, 73-81.
- [86] D. M. McClenathan; S. J. Ray; W. C. Wetzel; G. M. Hieftje *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 158a-166a.
- [87] A. Montaser *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; Wiley-VCH, Berlin, 1998.
- [88] K. Hunter *At. Spectrosc.* **1994**, *15*, 17-20.
- [89] R. Thomas *Practical Guide to ICP-MS*; Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
- [90] D. Gunther *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2004**, *227*, U113-U113.
- [91] D. Gunther; B. Hattendorf *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2005**, *24*, 255-265.
- [92] J. Pisonero; B. Fernandez; D. Gunther *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, *24*, 1145-1160.

- [93] A. Montaser; M. G. Minnich; H. Y. Liu; A. G. T. Gustavsson; R. F. Browner In *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; A. Montaser, Ed.; Wiley-VCH, New York, 1998.
- [94] E. G. Chudinov; I. I. Ostroukhova; G. V. Varvanina *Fresenius Z. f. Anal. Chem.* **1989**, 335, 25-33.
- [95] R. F. Browner; A. W. Boorn *Anal. Chem.* **1984**, 56, A786-A798.
- [96] T. W. Avery; C. Chakrabarty; J. J. Thompson *Appl. Spectrosc.* **1990** 44, 1690-1698.
- [97] S. H. Nam; J. S. Lim; A. Montaser *J. Anal. At. Spectrom.* **1994** 9, 1357-1362.
- [98] F. Vanhaecke; M. VanHolderbeke; L. Moens; R. Dams *J. Anal. At. Spectrom.* **1996** 11, 543-548.
- [99] V. A. Fassel; B. R. Bear *Spectrochim. Acta, Part B* **1986**, 41, 1089-1113.
- [100] C. Engelhard *Entwicklung eines elektrothermischen Verdampfungssystems als Probeneintragstechnik für ein mikrowelleninduziertes Plasma*, **2003**, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster.
- [101] E. Kranz *Spectrochim. Acta, Part B* **1972**, B 27, 327-343.
- [102] L. Ebdon; M. R. Cave *Analyst* **1982**, 107, 172-178.
- [103] R. S. Houk *Anal. Chem.* **1986**, 58, 97A-105A.
- [104] J. E. Meinhard *ICP Inf. Newsl.* **1978**, 3, 489.
- [105] G. L. Gouy *Ann. Chim. Phys.* **1879**, 18, 19-27.
- [106] M. S. Cresser; R. F. Browner *Appl. Spectrosc.* **1980**, 34, 364-368.
- [107] M. Riemann *Fresenius Z. f. Anal. Chem.* **1966**, 215, 407-416.
- [108] P. Schutyser; E. Janssens *Spectrochim. Acta, Part B* **1979**, 34B, 443-449.
- [109] M. Wu; G. M. Hieftje *Appl. Spectrosc.* **1992**, 46, 1912-1918.
- [110] R. Cornelis; K. G. Heumann; J. A. Caruso; H. Crews *Handbook of Elemental Speciation I: Techniques and Methodology*; John Wiley & Sons, New York, 2005.
- [111] J. Szpunar *Analyst* **2000**, 125, 963-988.

- [112] K. Cammann *Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*; Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, 2001.
- [113] R. L. Grob *Modern Practice of Gas Chromatography*; John Wiley & Sons, New York, 1995.
- [114] B. Bouyssiére; J. Szpunar; R. Lobinski *Spectrochim. Acta, Part B* **2002**, *57*, 805-828.
- [115] M. Montes-Bayon; K. DeNicola; J. A. Caruso *Journal of Chromatography A* **2003**, *1000*, 457-476.
- [116] D. Schaumloeffel; J. Ruiz-Encinar; R. Lobinski *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 6837-6842.
- [117] D. Pröfrock; P. Leonhard; W. Ruck; A. Prange *Anal. Bioanal. Chem.* **2005** *381*, 194-204.
- [118] J. W. Olesik; A. W. Moore *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 840-845.
- [119] S. H. Tan; G. Horlick *Appl. Spectrosc.* **1986**, *40*, 445-460.
- [120] S. H. Tan; G. Horlick *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, *2*, 745-763.
- [121] J. A. Olivares; R. S. Houk *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 20-25.
- [122] S. D. Tanner; D. J. Douglas; J. B. French *Appl. Spectrosc.* **1994** *48*, 1373-1378.
- [123] J. M. Collard; K. Kawabata; Y. Kishi; R. Thomas *Micro* **2002**, *20*, 39-46.
- [124] E. H. Evans; J. J. Giglio *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 1-18.
- [125] P. Turner; T. Merren; J. Speakman; C. Haines *Plasma Sources Mass Spectrometry: Developments and Applications*; Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996.
- [126] B. A. Thomson; D. J. Douglas; J. J. Corr; J. W. Hager; C. L. Jolliffe *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1696-1704.
- [127] D. P. Persson; J. K. Schjorring; S. Husted *Agilent ICP-MS Journal* **2010**, *February*, 6-7.
- [128] S. D. Tanner, U.S. Patent 6.140.638 (29.05.1998)
- [129] S. D. Tanner; V. I. Baranov *At. Spectrosc.* **1999**, *20*, 45-52.

- [130] R. Cornelis; K. G. Heumann; J. A. Caruso; H. Crews *Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*; John Wiley & Sons, New York, 2005.
- [131] R. L. Grob *Modern Practice of Gas Chromatography*; Wiley & Sons, New York, 1995.
- [132] E. Blanco-Gonzalez; A. Sanz-Medel In *Comprehensive Analytical Chemistry*; J. A. Caruso, K. L. Sutton, K. L. Ackley, Eds.; Elsevier Science, Amsterdam, 2000.
- [133] J. Szpunar; R. Lobinski; A. Prange *Appl. Spectrosc.* **2003**, *57*, 102a-112a.
- [134] A. Prange; D. Schaumloffel *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, *14*, 1329-1332.
- [135] D. Schaumloffel; A. Prange *Fresenius. J. Anal. Chem.* **1999**, *364*, 452-456.
- [136] A. Wille; S. Czyborra; A. Steinbach *Lc Gc Europe* **2007**, 42-46.
- [137] L. Y. Xing; D. Beauchemin *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, *24*, 336-339.
- [138] A. Wille; S. Czyborra; A. Steinbach *Lc Gc Europe* **2009**, 8-10.
- [139] J. S. Becker; M. Zoriy; C. Pickhardt; M. Przybylski; J. S. Becker *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *242*, 135-144.
- [140] J. S. Becker; M. Zoriy; J. S. Becker; C. Pickhardt; M. Przybylski *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, *19*, 149-152.
- [141] L. Krejcirova; I. Lauschova; P. Cizek *Acta Veterinaria Brno* **2010**, *79*, 225-231.
- [142] H. M. V. S. Azevedo-Pereira; A. M. V. M. Soares *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2010**, *59*, 216-224.
- [143] E. Bagnato; A. Aiuppa; F. Parello; W. D'Alessandro; P. Allard; S. Calabrese *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2009**, *179*, 96-106.
- [144] T. Zambardi; J. E. Sonke; J. P. Toutain; F. Sortino; H. Shinohara *Earth Planet. Sci. Lett.* **2009**, *277*, 236-243.
- [145] M. L. I. Witt; T. P. Fischer; D. M. Pyle; T. F. Yang; G. F. Zellmer *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2008**, *178*, 636-643.
- [146] M. L. I. Witt; T. A. Mather; D. M. Pyle; A. Aiuppa; E. Bagnato; V. I. Tsanev *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* **2008**, *113*, -.

- [147] S. Svanberg *Optics and Lasers in Engineering* **2002**, 37, 245-266.
- [148] R. Ferrara; B. Mazzolai; E. Lanzillotta; E. Nucaro; N. Pirrone *Sci. Total Environ.* **2000**, 259, 115-121.
- [149] M. Hempel; Y. K. Chau; B. J. Dutka; R. Mcinnis; K. K. Kwan; D. Liu *Analyst* **1995**, 120, 721-724.
- [150] P. J. Craig; P. A. Moreton *Water Res.* **1986**, 20, 1111-1118.
- [151] R. D. Day; S. S. Vander Pol; S. J. Christopher; W. C. Davis; R. S. Pugh; K. S. Simac; D. G. Roseneau; P. R. Becker *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 659-665.
- [152] US-EPA, **2004**, "What You Need to Know About Mercury in Fish and Shellfish", EPA-823-F-04-009.
- [153] G. M. Hieftje *Spectrochim. Acta, Part B* **1983**, 38, 1465-1481.
- [154] L. Degalan; M. T. C. De Loos-Vollebregt In *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*; A. Montaser, D. W. Golightly, Eds.; VCH Publishers, Inc., New York, 1992.
- [155] J. Hopwood; O. Minayeva; Y. Yin *J. Vac. Sci. Technol., B* **2000**, 18, 2446-2451.
- [156] F. Iza; J. Hopwood *Plasma Sources Sci. T.* **2002**, 11, 229-235.
- [157] O. B. Minayeva; J. Hopwood *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 2821-2828.
- [158] O. B. Minayeva; J. A. Hopwood *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 856-863.
- [159] O. B. Minayeva; J. A. Hopwood *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 1103-1107.
- [160] J. A. Hopwood *J Microelectromech S* **2000**, 9, 309-313.
- [161] Y. Yin; J. Messier; J. A. Hopwood *IEEE T. Plasma Sci.* **1999**, 27, 1516-1524.
- [162] E. H. Evans; J. A. Caruso *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, 8, 427-431.
- [163] X. M. Yan; T. Tanaka; H. Kawaguchi *Spectrochim. Acta, Part B* **1996**, 51, 1345-1353.
- [164] X. M. Yan; T. Tanaka; H. Kawaguchi *Appl. Spectrosc.* **1996**, 50, 182-187.
- [165] G. O'Connor; L. Ebdon; E. H. Evans; H. Ding; L. K. Olson; J. A. Caruso *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, 11, 1151-1161.

- [166] G. O'Connor; S. J. Rowland; E. H. Evans *J. Sep. Sci.* **2002**, *25*, 839-846.
- [167] M. E. Britske; Y. S. Sukach; L. N. Filimonov *Zh. Prikl. Spektrosk.* **1976**, *25*, 5-11.
- [168] M. T. C. Deloosvollebregt; J. J. Tiggelman; L. Degalan *Spectrochim. Acta, Part B* **1988**, *43*, 773-781.
- [169] M. T. C. Deloosvollebregt; C. N. Vanhoutte; J. J. Tiggelman *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, *6*, 323-328.
- [170] J. S. Gordon; P. S. C. Vanderplas; L. Degalan *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 372-375.
- [171] H. Kawaguchi; T. Ito; S. Rubi; A. Mizuike *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 2440-2442.
- [172] H. Kawaguchi; T. Tanaka; S. Miura; J. Xu; A. Mizuike *Spectrochim. Acta, Part B* **1983**, *38*, 1319-1327.
- [173] H. Kawaguchi; T. Tanaka; M. Tanabe; A. Mizuike *Anal. Sci.* **1989**, *5*, 435-438.
- [174] G. R. Kornblum; W. Vanderwaa; L. Degalan *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 2378-2381.
- [175] P. A. M. Ripson; L. B. M. Jansen; L. Degalan *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 2329-2335.
- [176] P. A. M. Ripson; L. Degalan; J. W. Deruiter *Spectrochim. Acta, Part B* **1982**, *37*, 733-738.
- [177] P. A. M. Ripson; L. Degalan *Spectrochim. Acta, Part B* **1983**, *38*, 707-726.
- [178] T. Tanaka; K. Yonemura; M. Tanabe; H. Kawaguchi *Anal. Sci.* **1991**, *7*, 537-542.
- [179] S. Y. Dudnikov; M. A. Kartasheva; Y. M. Nikitin *Journal of Optical Technology* **1995**, *62*, 425-430.
- [180] P. S. C. Vanderplas; A. C. Dewaaij; L. Degalan *Spectrochim. Acta, Part B* **1985**, *40*, 1457-1466.
- [181] N. Praphairaksit; D. R. Wiederin; R. S. Houk *Spectrochim. Acta, Part B* **2000**, *55*, 1279-1293.

- [182] A. Klostermeier; C. Engelhard; S. Evers; M. Sperling; W. Buscher *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, *20*, 308-314.
- [183] C. Engelhard; G. C. Y. Chan; G. Gamez; W. Buscher; G. M. Hieftje *Spectrochim. Acta, Part B* **2008**, *63*, 619-629.
- [184] C. Engelhard; A. Scheffer; T. Maue; G. M. Hieftje; W. Buscher *Spectrochim. Acta, Part B* **2007**, *62*, 1161-1168.
- [185] A. Scheffer; C. Engelhard; M. Sperling; W. Buscher *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *388*, 1605-1613.
- [186] C. Engelhard; A. Scheffer; S. Nowak; T. Vielhaber; W. Buscher *Anal. Chim. Acta* **2007**, *583*, 319-325.
- [187] C. Engelhard; T. Vielhaber; A. Scheffer; M. Brocksieper; W. Buscher; U. Karst *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, *23*, 407-411.
- [188] S. D. Tanner; M. Paul; S. A. Beres; E. R. Denoyer *At. Spectrosc.* **1995**, *16*, 16-18.
- [189] S. Bomke *Organometallic derivatizing agents and their use in Bioanalysis*, **2009**, Inauguraldissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster.
- [190] K. Miseki, U.S. Patent 4.804.838 (14. Feb. 1989)
- [191] J. F. Alder; R. M. Bombelka; G. F. Kirkbright *Spectrochim. Acta, Part B* **1980**, *35*, 163-175.
- [192] L. M. Faires; B. A. Palmer; R. Engleman; T. M. Niemczyk *Spectrochim. Acta, Part B* **1984**, *39*, 819-828.
- [193] H. Kawaguchi; T. Ito; A. Mizuike *Spectrochim. Acta, Part B* **1981**, *36*, 615-623.
- [194] N. Furuta; G. Horlick *Spectrochim. Acta, Part B* **1982**, *37*, 53-64.
- [195] Y. Q. Tang; C. Trassy *Spectrochim. Acta, Part B* **1986**, *41*, 143-150.
- [196] H. Ashkenas; F. S. Sherman; C. R. Nasa; California Inst. of Technol., **1964**, pp 28 pp.
- [197] H. Ashkenas; F. S. Sherman In *Rarefield Gas Dynamics, Proceedings of the Fourth International Symposium*; J. H. DeLeeuw, Ed.; Academic Press, New York, 1965.

- [198] R. S. Houk; V. A. Fassel; H. J. Svec *Dyn. Mass Spectrom.* **1981**, 6, 234-251.
- [199] R. S. Houk; J. J. Thompson *Mass Spectrom. Rev.* **1988**, 7, 425-461.
- [200] R. Campargue *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 1795-1802.
- [201] G. X. Zhu; R. F. Browner *Appl. Spectrosc.* **1987**, 41, 349-359.
- [202] B. S. Ross; G. M. Hieftje *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1992**, 3, 128-138.
- [203] H. P. Longerich; B. J. Fryer; D. F. Strong; C. J. Kantipuly *Spectrochim. Acta, Part B* **1987**, 42, 75-92.
- [204] F. Vanhaecke; C. Vandecasteele; H. Vanhoe; R. Dams *Mikrochim. Acta* **1992**, 108, 41-51.
- [205] P. W. J. M. Boumans *Spectrochim. Acta, Part B* **1991**, 46, 431-445.
- [206] P. W. J. M. Boumans *Spectrochim. Acta, Part B* **1991**, 46, 917-939.
- [207] DIN *Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze*, **DIN 32645** Mai 1994, Beuth Verlag, Berlin
- [208] DIN *Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und linearen Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen*, **DIN 38402 A 51**, Mai 1986, Beuth Verlag, Berlin
- [209] DIN *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen*, **DIN ISO 5725** April 2006, Beuth Verlag, Berlin
- [210] S. Bomke; B. Seiwert; L. Dudek; S. Effkemann; U. Karst *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, 393, 247-256.
- [211] B. Seiwert; U. Karst *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, 390, 181-200.
- [212] B. Seiwert; H. Hayen; U. Karst *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2008**, 19, 1-7.
- [213] S. Bomke; T. Pfeifer; B. Meermann; W. Buscher; U. Karst *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, 3503-3513.
- [214] A. Braeutigam; S. Bomke; T. Pfeifer; U. Karst; G. J. Krauss; D. Wesenberg *Metallomics* **2010**, 2, 565-570.
- [215] L. I. L. Balcaen; B. De Samber; K. De Wolf; F. Cuyckens; F. Vanhaecke *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 389, 777-786.

- [216] M. X. Cai; D. A. Haydar; A. Montaser; J. Mostaghimi *Spectrochim. Acta, Part B* **1997**, 52, 369-386.
- [217] B. Meermann *Hyphenated Techniques for Speciation Analysis*, **2009**, Inauguraldissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster.
- [218] M. Kovacevic; W. Goessler *Spectrochim. Acta, Part B* **2005**, 60, 1357-1362.
- [219] S. Trümpler *Mercury Speciation Analysis - From Biomethylation in Sediments to the Antidote Therapy of Intoxications*, **2009**, Inauguraldissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster.
- [220] M. Uveges; L. Abranko; P. Fodor *Talanta* **2007**, 73, 490-497.

Abkürzungsverzeichnis

AAS:	Atomabsorptionsspektroskopie, <i>atomic absorption spectroscopy</i>
AcN:	Acetonitril
amu:	Atommasseneinheit, <i>atomic mass unit</i>
CE	Kapillarelektrophorese, <i>capillary electrophoresis</i>
CMP:	Kapazitativ gekoppeltes Mikrowellenplasma, <i>capacitively coupled microwave plasma</i>
cps:	Einheit der Signalintensität in der ICP-OES und ICP-MS, <i>counts per second</i>
CRM:	Zertifiziertes Referenzmaterial, <i>certified reference material</i>
DAD:	Dioden-Array-Detektor, <i>diode array detector</i>
DC:	Gleichstrom, <i>direct current</i>
DCP:	Gleichstromplasma, <i>direct current plasma</i>
DIN:	Direktinjektionszerstäuber, <i>direct injection nebulizer</i> oder Deutsches Institut für Normung e.V.
EI:	Elektronenstoß, <i>electron impact</i>
ESI:	Elektrosprayionisation, <i>electro spray ionisation</i>
ETV:	Elektrothermale Verdampfung, <i>electrothermal vapourization</i>
FA	Ameisensäure, <i>formic acid</i>
FWHM:	Halbwertsbreite, <i>full width at half maximum</i>

GC:	Gaschromatographie, <i>gas chromatography</i>
GD:	Glimmentladung
HEN:	Hocheffizienter Zerstäuber, <i>high efficiency nebulizer</i>
HF:	Hochfrequenzwechselfeldspannung, (<i>engl. RF: radio frequency</i>)
HMDS:	Hexamethyldisilazan
HR:	Hochauflösung, <i>high resolution</i>
ICP:	Induktiv gekoppeltes Plasma, <i>inductively coupled plasma</i>
ICR-MS:	Ionenzyklotron-Resonanz-Massenspektrometrie, <i>ion cyclotron resonance MS</i>
IRZ:	Erste Anregungszone, <i>initial radiation zone</i>
IS:	Interner Standard, <i>internal standard</i>
IT-MS:	Ionenfallen MS, <i>ion trap MS</i>
LC:	Flüssigchromatographie, <i>liquid chromatography</i>
LTG:	Lokales thermisches Gleichgewicht
MALDI:	Matrix unterstützte Laserdesorption/-ionisation, <i>matrix assisted laser desorption/ionisation</i>
MC:	Multikollektor, <i>multicollector</i>
MCN:	Mikrokonzentrischer Zerstäuber, <i>micro concentric nebulizer</i>
MIP:	Mikrowellen induziertes Plasma, <i>microwave induced plasma</i>
MS:	Massenspektrometrie, <i>mass spectroscopy</i>
NAZ:	Normalanalytische Zone, <i>normal analytical zone</i>
NFQ:	Niedrigflussquelle mit geringem Argonverbrauch

NWG:	Nachweisgrenze, <i>limit of detection</i>
OES:	Optische Emissionsspektroskopie, <i>optical emission spectroscopy</i>
ORS:	Oktopolreaktionssystem, <i>octopole reaction system</i>
PEEK:	Polyetherethylketon
PFA:	Perfluoralkoxy (s. auch: PTFE)
PHZ:	Vorheizzone, <i>preheating zone</i>
PMP:	Polymethylpenten
PN:	Pneumatischer Zerstäuber, <i>pneumatic nebulizer</i>
PTFE:	, Perfluoralcylvinylether
RSD:	Relative Standardabweichung, <i>relative standard deviation</i>
RSM:	Dreidimensionale Kartendarstellung, <i>response surface mapping</i>
SEM:	Sekundärelektronenvervielfacher, <i>secondary electron multiplier</i>
SF:	Sektorfeld, <i>sector field</i>
STEB:	Natriumtetraethylborat, <i>sodiumtetraethyl borate</i>
TMAH:	Tetramethylammoniumhydroxid
TN:	Thermospray-Zerstäuber, <i>thermospray nebulizer</i>
TOF-MS:	Flugzeitmassenspektrometrie, <i>time of flight MS</i>
USN:	Ultraschallzerstäuber, <i>ultrasonic nebulizer</i>
UV:	Ultraviolett, <i>ultra violet</i>
VIS:	Visuell, (sichtbares Licht)
VTG:	Vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht

Danksagung

Zurückblickend auf die vergangenen drei Jahre meiner Promotionszeit gibt es eine Reihe an Personen, denen ich an dieser Stelle danken möchte.

Zu allererst sind dies Prof. Dr. Uwe Karst und Dr. Wolfgang Buscher, die mir die Möglichkeit gegeben haben an diesem sehr interessanten Thema zu arbeiten und dieses auch nach außen darstellen zu können. Vor allem für die Möglichkeiten des „über den Tellerrand schauen“ bin ich sehr dankbar.

Des Weiteren gilt mein Dank Prof. Dr. Detlef Günther für die wohlwollende Unterstützung, die fachlichen Diskussionen und die Übernahme der Mentorenschaft.

Mein Dank gilt auch Dr. Michael Sperling, der in vielen Situationen nicht nur mit der passenden Literaturstelle helfen konnte, sondern durch zahlreiche Diskussionen einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung beisteuerte.

Prof. Dr. Andreas Prange und Dr. Daniel Pröfrock danke ich für die Möglichkeit des Forschungsaufenthaltes am GKSS in Geesthacht und die vielen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Gespräche.

Ein besonderer Dank für die schnelle Umsetzung so manch verrückter Idee gilt dem Team der feinmechanischen Werkstatt und der Glasbläser des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Münster.

Für die Durchführung eines Teiles der Messungen im Rahmen ihrer Forschungspraktika und Bachelorarbeiten geht ein Dank an: Jennifer Malberg, Andreas Gole, Rasmus Janzen, Christoph Wehe, Patrick Murmann, Christoph Wiesian und Christian Gerspacher.

Zum Personenkreis derer, denen Dank gebührt gehören natürlich auch sämtliche aktuellen sowie ehemaligen Mitglieder des Arbeitskreises Karst. Allen voran sind dies Marianne Lüttmann und Dr. Martin Vogel, ohne deren Hilfe so manch einer schon im organisatorischen Chaos untergegangen wäre.

Ein großes Dankeschön geht an: Katrin Veldboer (für den gemeinsamen Endspurt), Anne Baumann und Lydia Terborg (für die Gespräche zwischendurch), Lena Telgmann, Christine Brauckmann und Sandra Jahn (für all die Farben, die sonst keiner sieht), Franziska Blaske und Hannah Simon (für eure Originalität) und Dr. Torsten Vielhaber (für die Aufrechterhaltung des Testosteronwertes). Auch Helene Faber, Andrea Wilken, Lukas Dudek, Miriam Schwarzer, Anastasia Albert, Maren Kaumkötter, Daniel Melles und Christoph Wehe sowie dem festen Team des Arbeitskreises Dr. Norbert Buschmann, Michael Kieshauer, Michael Holtkamp und Patricia Kimmlinghoff sei an dieser Stelle ein Wort des Dankes ausgesprochen.

Ein besonderer Dank geht an Rasmus Janzen. Zum Einen für die gemeinsame Zeit in W122 mit zahlreichen fachlichen und nicht-fachlichen Gesprächen und zum Anderen für die Kekse.

Für die Unterstützung beim „Laufen lernen“ auf wissenschaftlichem Parkett und die Aufnahme im Kreise der „Atomis“ möchte ich mich insbesondere bei Dr. Carsten Engelhard und Dr. Andy Scheffer bedanken.

Meiner Familie möchte ich für den Glauben, den sie seit Jahren in mich setzt, und die Unterstützung, die ich erfahren habe und erfahre, von Herzen danken. Meiner Tochter Hanna danke ich dafür, dass sie mir immer wieder zeigt, wie schön und bunt das Leben ist.

Der größte Dank gebührt jedoch einer ganz besonderen Frau. Meiner Frau. Petra. Ohne Dich wäre dies hier alles nicht möglich gewesen. Ich freue mich auf unser gemeinsames Leben.

Curriculum Vitae

Publikationsliste

PUBLIKATIONEN IN PEER-REVIEW JOURNALEN

Nilges T., Kersting M., Pfeifer T., "A fast low pressure transport route to large black phosphorus crystals" *J. Solid. State Chem.* **2008**, *181*, 1707-1711.

Maji M. S., Pfeifer, T., Studer, A., "Oxidative Homocoupling of Aryl, Alkenyl, and Alkynyl Grignard Reagents with TEMPO and Dioxygen" *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9690-9692, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9547-9550,

Bomke S., Pfeifer T., Meermann B., Buscher W., Karst U., "Liquid Chromatography with Complementary Electrospray and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection of Ferrocene-Labelled Peptides and Proteins" *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *397*, 3503-3513.

Maji M. S., Pfeifer, T., Studer, A., "Transition Metal Free Synthesis of Conjugated Polymers from Bis-Grignard Reagents by Using TEMPO as Oxidant", *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5872-5875.

Bräutigam, A.; Bomke, S.; Pfeifer, T.; Karst, U.; Krauss, G.J.; Wesenberg, D.; "Quantification of Phytochelatins in *Chlamydomonas reinhardtii* using ferrocene-based derivatization" *Metallomics* **2010**, *2*, 565-570.

VORTRÄGE AUF WISSENSCHAFTLICHEN TAGUNGEN

Doktorandenseminar des Deutschen Arbeitskreis für Angewandte Spektroskopie (DASp), **2008**, Jena, 09.-10. Juni, Pfeifer T., Sperling M., Buscher W., „*SHIP-MS eine induktiv gekoppelte Niedrigfluss-Plasmaanregungsquelle für die Spurenelementanalytik mittels Massenspektrometrie*“.

European Symposium on Atomic Spectrometry (ESAS), **2008**, Weimar, 28. September - 01. Oktober, Pfeifer T., Sperling M., Buscher W., „*A New Low-Flow Ion Source for Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*“.

POSTERBEITRÄGE AUF WISSENSCHAFTLICHEN TAGUNGEN

Symposium on Trace Metal Speciation, TraceSpec, **2007**, Münster, 4.-7. September, Pfeifer T., Mejía-Radillo B. Y., Carillo-Nava E., Hinz H.-J., Scheffer A., Buscher W., "*Determination of the Surface Coverage of DNA-Conjugated Gold Nanoparticles by Simultaneous Determination of Gold and Phosphorus*".

4th Nordic Conference on Plasma Spectrochemistry, **2008**, Loen, Norwegen, 15.-18. Juni, Pfeifer T., Scheffer A., Sperling M., Buscher W., „*A New Inductively Coupled Low Flow Plasma Ion Source For Trace Element Determination*“.

European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, **2009**, Graz, Österreich, 15.-20. Februar, Pfeifer T., Gole A., Bomke S., Sperling M., Buscher W., "*Universal Mass Spectrometric Detector (UMAS) – A New ICP-MS Tool for Speciation Analysis*".

European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, **2009**, Graz, Österreich, 15.-20. Februar, Pfeifer T., Trümpfer S., Sperling M., Buscher W., *"GC-UMAS Hyphenation – Speciation Analysis with a new Low-flow Plasma Ion Source for Mass Spectrometry"*.

5th Nordic Conference on Plasma Spectrochemistry, **2010**, Loen, Norwegen, 6.-9. Juni, Pfeifer T., Sperling M., Buscher W., „ *Ion Yield Optimization for Low-Flow Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) by 3D-Adjustment of the Injector Capillary "*

